

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005年1月6日 (06.01.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/000928 A1

(51) 国際特許分類7: C08F 299/00 (74) 共通の代表者: 鎌淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2-4 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/008966 (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) 国際出願日: 2004年6月18日 (18.06.2004) (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) 国際出願の言語: 日本語 (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 鎌淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2-4 Osaka (JP).

(26) 国際公開の言語: 日本語 (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 岡田 賢治 (OKADA, Kenji) [JP/JP]; 〒6570036 兵庫県神戸市灘区桜口町 5 丁目 3-3-201 Hyogo (JP). 小谷 準 (KOTANI, Jun) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1 鎌淵化学工業株式会社大阪工場 Osaka (JP). 中川 佳樹 (NAKAGAWA, Yoshiki) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1 鎌淵化学工業株式会社大阪工場 Osaka (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CURING COMPOSITION HAVING MOLD RELEASEABILITY

A1

(54) 発明の名称: 金型離型性を有する硬化性組成物

(57) Abstract: Disclosed is a curing composition containing the following three components: (A) a vinyl polymer (I) containing at least one group represented by the general formula (1) below at the end of the molecule: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^a)-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (1) (wherein R^a represents a hydrogen or a monovalent organic group having 1-20 carbon atoms); (B) a polymerization initiator; and (C) a metal soap. The curing composition contains a vinyl polymer and has excellent mold releasability while scarcely deteriorating mechanical properties such as compression set.

(57) 要約: 以下の3成分: (A) 一般式(1)に示される基を分子末端に少なくとも1個含有するビニル系重合体 (1)、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^a)-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (1) (上記式中、 R^a は水素又は炭素数1~20の1価の有機基を表す。)、(B) 重合開始剤、及び、(C) 金属石鹼を含有する硬化性組成物。ビニル系重合体を含有する硬化性組成物であって、圧縮永久歪等の機械物性をほとんど低下させずに、金型離型性に優れた硬化性組成物を提供する。

WO 2005/000928

明細書

金型離型性を有する硬化性組成物

技術分野

5 本発明は、硬化性組成物に関する。さらに詳しくは、(メタ)アクリロイル系基を有するビニル系重合体と重合開始剤と金属石鹼とを必須成分とし、金型離型性を有する成形用硬化性組成物に関する。

背景技術

10 ビニル系重合体や(メタ)アクリル系重合体を主成分とする成形体は、高分子量の重合体を各種添加剤とともにロールやミル等を用いて加熱状態で混練し、成形することにより得られている。熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂を成形する場合は、加熱溶融状態で成形する必要があり、熱に弱い添加剤を用いる事ができないなどの問題がある。またアクリルゴムに代表されるゴムを成形する
15 場合は、未加硫ゴムに充填材、加硫剤等の配合剤を混練した後に加硫成形することにより得られるが、この場合上記の問題点以外に、混練り時にロールに付着したり、シーティング時に平滑になりにくかったり、あるいは成形時に非流動性である等の加工性の悪さと加硫速度の遅さ、あるいは長時間のポストキュアが必要である等硬化性の悪さにも問題がある。これらの課題を解決するため
20 に、ビニル系重合体に関する硬化性組成物が開示されている(特許文献1、特許文献2)。しかしこのような硬化性組成物より得られた硬化物については、金型離型性が十分ではないことがあり、成形体などを作成した後の脱型時などに硬化物が破損して、いわゆるゴム裂けが発生したり、場合によっては金型からゴム(硬化物)が剥がれなくなることもあった。さらにステアリン酸カルシウムを離型剤として添加する技術が知られているが(特許文献3)、アクリル系重合体に関する技術はなく、圧縮永久歪などを低下させないような、離型剤

と樹脂との配合については知られていない。

〔特許文献1〕 特開平9-272714号

〔特許文献2〕 特開2000-154255号

〔特許文献3〕 特開2000-160026号

5

発明の開示

本発明の目的は、一般的に良好な機械特性、耐油性、耐熱性、耐候性等を示す硬化物を与える、ビニル系重合体を含有する硬化性組成物であって、圧縮永久歪等の機械物性をほとんど低下させずに、金型離型性に優れた硬化物を与える硬化性組成物を提供することにある。

10

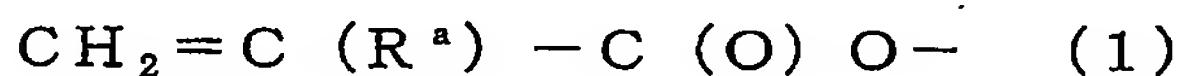
本発明者らは、上記課題を解決すべく銳意研究を重ね、(メタ)アクリロイル系基含有ビニル系重合体を重合反応により硬化し得る硬化系に適用する際に、金属石鹼を添加することで、圧縮永久歪等の機械物性をほとんど低下させずに、15 金型離型性に優れる硬化物を与える硬化性組成物が得られることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、

以下の3成分：

(A) 一般式(1)に示される基を分子末端に少なくとも1個含有するビニル

20 系重合体(I)、



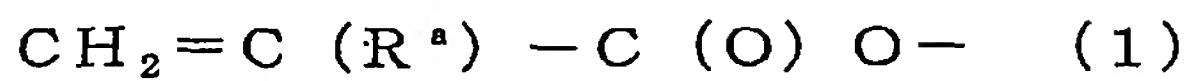
(上記式中、R^aは水素又は炭素数1~20の1価の有機基を表す。)

(B) 重合開始剤、及び、

(C) 金属石鹼、

25 を含有する硬化性組成物に関するものである。

また本発明は、(A) 一般式(1)に示される基を分子末端に少なくとも1個有するビニル系重合体



(上記式中、 R^a は水素又は炭素数1～20の1価の有機基を表す。) 及び
5 (B) 重合開始剤を含有する硬化性組成物から得られる硬化物の金型離型性を改善する方法であって、前記硬化性組成物に(C) 金属石鹼を配合することを特徴とする改善方法に関する。

さらに本発明は、上記硬化性組成物より得られた硬化物に関する。

10 本発明は、(メタ)アクリロイル系基含有ビニル系重合体、重合開始剤及び金属石鹼を必須成分とすることにより、圧縮永久歪等の機械物性をあまり低下させずに、金型離型性に優れた成形用硬化性組成物を提供することができる。このビニル系重合体は、好ましくはリビングラジカル重合、更に好ましくは原子移動ラジカル重合により製造され、これにより、分子量や官能化率が精密に
15 制御されることにより、適正な物性制御が可能となる。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の硬化性組成物について詳述する。

<<ビニル系重合体(I)について>>

20 <主鎖>

本発明のビニル系重合体(I)の主鎖を構成するビニル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-*n*-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-*n*-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-*t*er*t*-ブチル、(メタ)アクリル酸-*n*-ペンチル、

(メタ) アクリル酸-*n*-ヘキシル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、
(メタ) アクリル酸-*n*-ヘプチル、(メタ) アクリル酸-*n*-オクチル、
(メタ) アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ノニル、(メ
タ) アクリル酸デシル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸フ
5 ェニル、(メタ) アクリル酸トルイル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メ
タ) アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ) アクリル酸-3-メトキシブ
チル、(メタ) アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸-2
-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸ステアリル、(メタ) アクリル酸
グリシジル、(メタ) アクリル酸2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオ
10 キシプロピル) トリメトキシシラン、(メタ) アクリル酸のエチレンオキサイ
ド付加物、(メタ) アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ) アクリル
酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ) アクリル酸2-ペーフルオロエチ
ルエチル、(メタ) アクリル酸2-ペーフルオロエチル-2-ペーフルオロブ
チルエチル、(メタ) アクリル酸2-ペーフルオロエチル、(メタ) アクリル
15 酸ペーフルオロメチル、(メタ) アクリル酸ジペーフルオロメチルメチル、
(メタ) アクリル酸2-ペーフルオロメチル-2-ペーフルオロエチルメチル、
(メタ) アクリル酸2-ペーフルオロヘキシルエチル、(メタ) アクリル酸2
-ペーフルオロデシルエチル、(メタ) アクリル酸2-ペーフルオロヘキサデ
シルエチル等の(メタ) アクリル系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α
20 -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等の芳香
族ビニル系モノマー；ペーフルオロエチレン、ペーフルオロプロピレン、フッ
化ビニリデン等のフッ素含有ビニル系モノマー；ビニルトリメトキシシラン、
ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、
マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フ
25 マル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミ
ド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、

ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のアクリロニトリル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。

10 ビニル系重合体（I）の主鎖が、（メタ）アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群から選ばれる少なくとも1つのモノマーを主として重合して製造されるものであることが好ましい。ここで「主として」とは、ビニル系重合体を構成する全モノマー単位のうち50モル%以上、好ましくは70モル%以上が、上記モノマーであることを意味する。

なかでも、生成物の物性等から、芳香族ビニル系モノマー及び（メタ）アクリル系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、特に好ましくはアクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共に重合、更にはブロック共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%以上含まれていることが好ましい。その観点から、ビニル系重合体（I）としては、（メタ）アクリル系重合体が好ましく、アクリル系重合体がより好ましく、アクリル酸エステル系重合体がさらに好ましい。なお上記表現形式で例えば（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸および／あるいはメタクリル酸を表す。本発明のビニル系重合体（I）の分子量分布、すなわち、ゲルペーミエーシ

ヨンクロマトグラフィー (G P C) で測定した重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) は、特に限定されないが、好ましくは 1.8 未満であり、好ましくは 1.7 以下であり、より好ましくは 1.6 以下であり、さらに好ましくは 1.5 以下であり、特に好ましくは 1.4 以下であり、
5 最も好ましくは 1.3 以下である。本発明での G P C 測定においては、通常、移動相としてクロロホルムを用い、測定はポリスチレンカラムにておこない、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

本発明のビニル系重合体 (I) の数平均分子量は特に制限はないが、ゲルパーキューションクロマトグラフィーで測定した場合、500 以上が好ましく、
10 1,000 以上がより好ましく、3,000 以上が更に好ましく、5,000 以上が特に好ましい。また、1,000,000 以下が好ましく、100,000 以下がより好ましい。分子量が低くなりすぎると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、逆に高くなりすぎると、取扱いが困難になる。
<重合体の合成法>

15 本発明のビニル系重合体 (I) の製法については特に限定されない。ビニル系重合体は一般に、アニオン重合あるいはラジカル重合によって製造されるが、モノマーの汎用性、あるいは制御の容易さからラジカル重合が好ましい。ラジカル重合の中でも、リビングラジカル重合、あるいは、連鎖移動剤を用いたラジカル重合によって製造されるのが好ましく、特に前者が好ましい。

20 本発明のビニル系重合体 (I) を合成する方法において用いられるラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを用いて、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法」と、末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。

25 「一般的なラジカル重合法」は簡便な方法であるが、この方法では特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないので、官能化率

の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量の使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

5 「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体が得られる「連鎖移動剤法」と、重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体が得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。

10 「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

15 これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御が難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い (M_w/M_n が 1. 1 ~ 1. 5 程度) 重合体が得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量を自由にコントロールすることができる。

従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。

25 なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたもの

と活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116卷、7943頁に示されるようなコバルトポルフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュールズ (Macromolecules)、1994年、27卷、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」 (Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP) などがあげられる。

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えばMatyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117卷、5614頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28卷、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272卷、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28卷、1721頁などが挙げられる。

本発明において、これらのうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、
基本的には制御ラジカル重合が利用され、更に制御の容易さなどからリビング

ラジカル重合が好ましく、特に原子移動ラジカル重合法が好ましい。

まず、制御ラジカル重合のうちの一つ、連鎖移動剤を用いた重合について説明する。連鎖移動剤（テロマー）を用いたラジカル重合としては、特に限定されないが、本発明に適した末端構造を有したビニル系重合体を得る方法としては、次の2つの方法が例示される。

特開平4-132706号公報に示されているようなハロゲン化炭化水素を連鎖移動剤として用いてハロゲン末端の重合体を得る方法と、特開昭61-271306号公報、特許2594402号公報、特開昭54-47782号公報に示されているような水酸基含有メルカプタンあるいは水酸基含有ポリスル10 フィド等を連鎖移動剤として用いて水酸基末端の重合体を得る方法である。

次に、リビングラジカル重合について説明する。

そのうち、まず、ニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる方法について説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル（=N-O[•]）をラジカル捕捉剤として用いる。このような化合物類としては、限定15 はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2, 2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチ20 ル-1-ピペリジニルオキシラジカル（TEMPO）、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-*t*-ブチルアミンオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシリ（galvinoxyl）フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用い25

ても構わない。

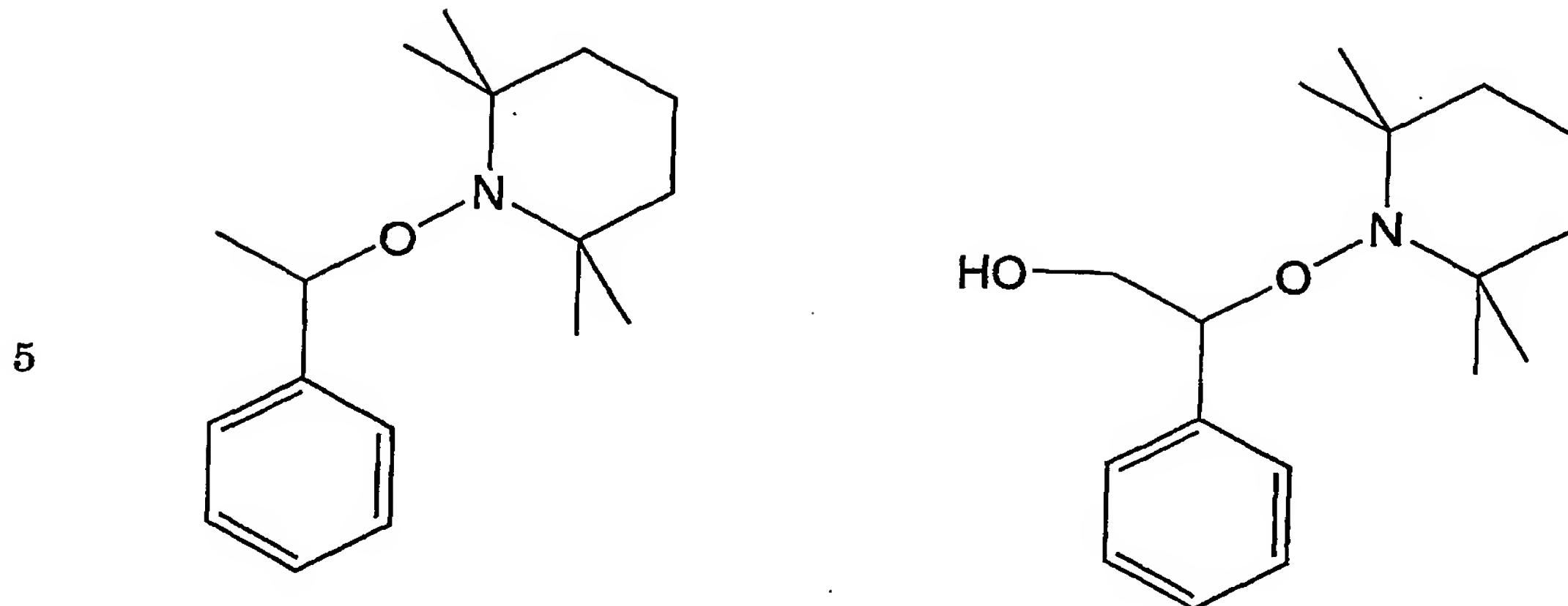
上記ラジカル捕捉剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカル捕捉剤とラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものではないが、ラジカル捕捉剤

5 1モルに対し、ラジカル発生剤0.1～1.0モルが適切である。

ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件下で、ラジカルを発生しうるペーオキシドが好ましい。このペーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルペーオキシド、ラウロイルペーオキシド等のジアシルペーオキシド類、ジクミルペーオキシド、ジ-*t*-ブチルペーオキシド等のジアルキルペーオキシド類、ジイソプロピルペーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)ペーオキシジカーボネート等のペーオキシカーボネート類、*t*-ブチルペーオキシオクトエート、*t*-ブチルペーオキシベンゾエート等のアルキルペーエステル類等がある。特にベンゾイルペーオキシドが好ましい。さらに、ペーオキシドの代わりにアゾビス

10 15 イソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物等のラジカル発生剤も使用しうる。

Macromolecules 1995, 28, 2993で報告されているように、ラジカル捕捉剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下図のようなアルコキシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。



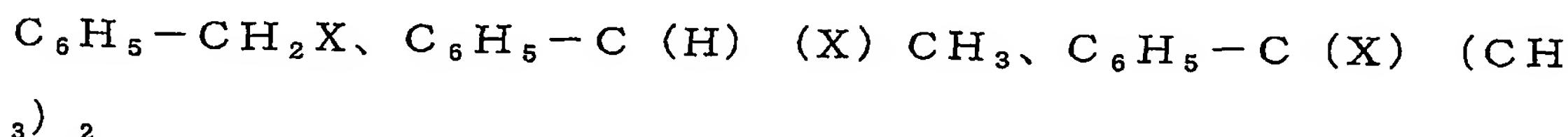
アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが上図で示されて
 10 いるような水酸基等の官能基を有するものを用いると、末端に官能基を有する
 重合体が得られる。これを本発明の方法に利用すると、末端に官能基を有する
 重合体が得られる。

上記のニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられる
 モノマー、溶媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原
 15 子移動ラジカル重合について用いるものと同様で構わない。

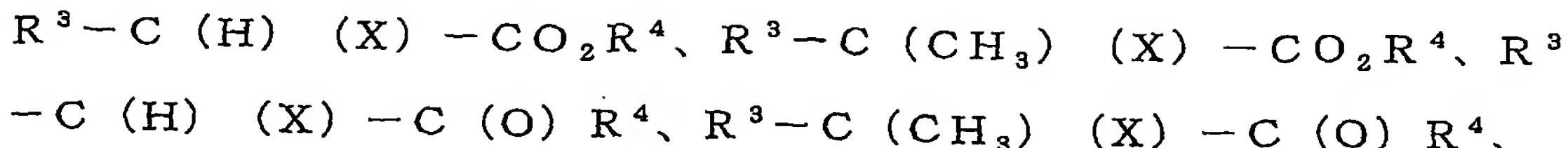
次に、本発明のリビングラジカル重合としてより好ましい原子移動ラジカル
 重合法について説明する。

この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素
 一ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物（例えば、 α 位にハロゲンを有する
 20 カルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロ
 ゲン化スルホニル化合物等が開始剤として用いられる。

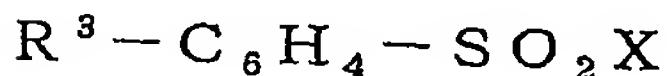
具体的に例示するならば、



25 (ただし、上の化学式中、 C_6H_5 はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、 R^3 、 R^4 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基、Xは塩素、臭素、
5 またはヨウ素)

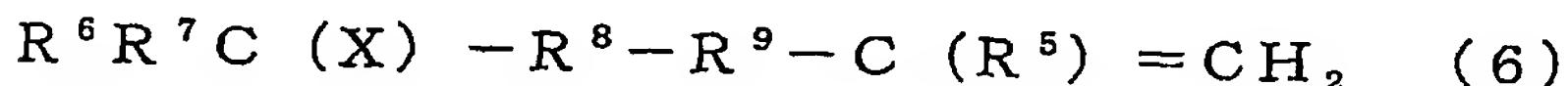


(上記の各式において、 R^3 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

10 等が挙げられる。

原子移動ラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもできる。このような場合、一方の主鎖末端に官能基を、他方の主鎖末端に下記一般式(2)で表される構造を有するビニル系重合体が製造される。このような官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式6に示す構造を有するものが例示される。



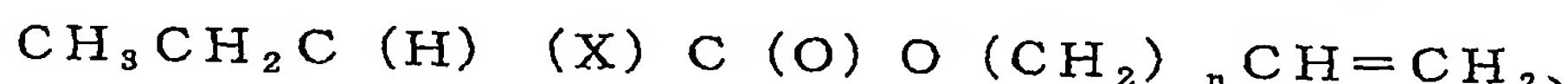
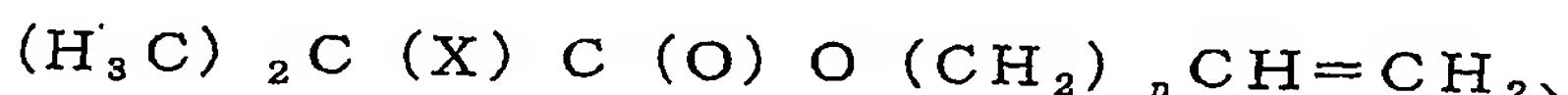
20 (式中、 R^5 は水素、またはメチル基、 R^6 、 R^7 は水素、または、炭素数1～20の1価のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基、または他端において相互に連結したもの、 R^8 は、 $-C(O)O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、または $\bullet-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 R^9 は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1
25 個以上のエーテル結合を含んでいても良い、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

置換基 R^6 、 R^7 の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、

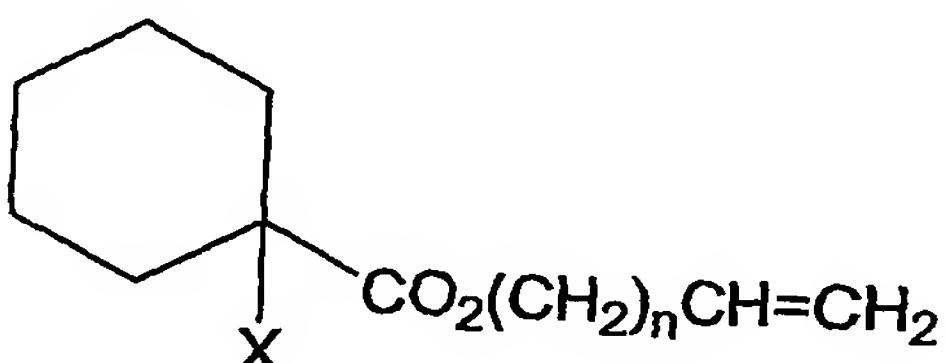
n - プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、フェニル基、ベンジル基等が挙げられる。R⁶とR⁷は他端において連結して環状骨格を形成してもよい。

R⁹の1個以上のエーテル結合を含んでいても良い炭素数1～20の2価の有機基としては、例えば、1個以上のエーテル結合を含んでいても良い炭素数1～20のアルキレン基等が挙げられる。

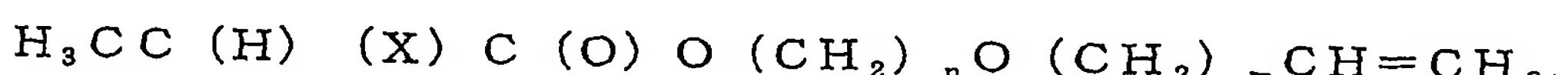
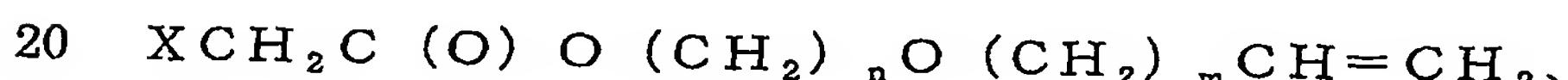
一般式6で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、

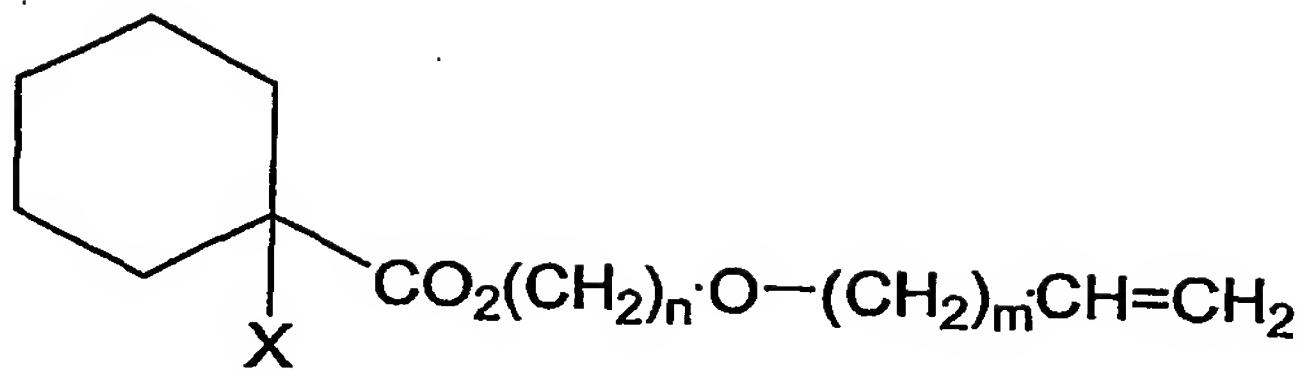


15



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)





5

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

○, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)_n-CH=CH₂,

○, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-CH=CH₂,

10 ○, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-CH=CH₂

2、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

○, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂,

15 ○, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂,

○, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂,

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、
20 mは0～20の整数)

○, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂,

○, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂,

○, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂,

25 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

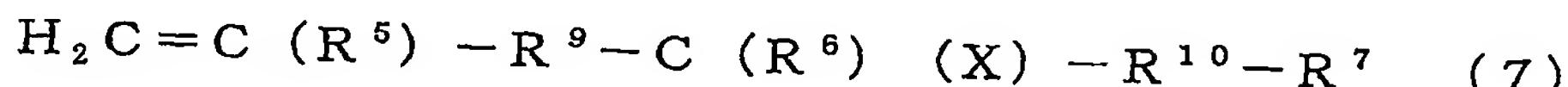
○, m, p - X CH₂ - C₆H₄ - O - (CH₂)_n - O - (CH₂)_m - CH = CH₂,

○, m, p - CH₃C (H) (X) - C₆H₄ - O - (CH₂)_n - O - (CH₂)_m - CH = CH₂,

5 ○, m, p - CH₃CH₂C (H) (X) - C₆H₄ - O - (CH₂)_n - O - (CH₂)_m - CH = CH₂,

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

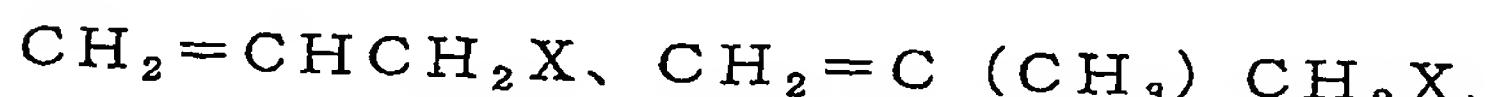
10 アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式7で示される化合物が挙げられる。



(式中、R⁵、R⁶、R⁷、R⁹、Xは上記に同じ、R¹⁰は、直接結合、-C(O)O- (エステル基)、-C(O)- (ケト基)、または、○-, m-, p-フェニレン基を表す)

15 R⁹は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基（1個以上のエーテル結合を含んでいても良い）であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、R¹⁰としてC(O)O基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直
接結合であってもよい。R⁹が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R¹⁰としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。

一般式7の化合物を具体的に例示するならば、



25 CH₂ = CHC (H) (X) CH₃, CH₂ = C(CH₃)C (H) (X) CH₃,
CH₂ = CHC (X) (CH₃)₂, CH₂ = CHC (H) (X) C₂H₅,

$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、

$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、

5 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、

$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、

$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、

$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、

10 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基)

等を挙げることができる。

15 アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物の具体例を挙げるならば、

o-, m-, p- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{(CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{X}$ 、

o-, m-, p- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{(CH}_2)_n-\text{O-C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{X}$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

20 等である。

上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば一般式8に示す構造を有するものが例示される。

$\text{R}^6\text{R}^7\text{C}(\text{X})-\text{R}^8-\text{R}^9-\text{C}(\text{H})(\text{R}^5)\text{CH}_2-\text{[Si}(\text{R}^{11})_{2-\text{b}}$
 $(\text{Y})_{\text{b}}\text{O}]_{\text{m}}-\text{Si}(\text{R}^{12})_{3-\text{a}}(\text{Y})_{\text{a}}$ (8)

25 (式中、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、Xは上記に同じ、R¹¹、R¹²は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～

20 のアラルキル基、または $(R'')_3SiO$ — (R'' は炭素数 1 ~ 20 の 1 個の炭化水素基であって、3 個の R'' は同一であってもよく、異なっていてもよい) で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{11} または R^{12} が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。Y は水酸基または加水分解性基を示し、Y が 2 個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なっていてもよい。a は 0, 1, 2, または 3 を、また、b は 0, 1, または 2 を示す。m は 0 ~ 19 の整数である。ただし、 $a + m b \geq 1$ であることを満足するものとする)

Y の加水分解性基としては、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。

一般式 8 の化合物を具体的に例示するならば、

$XCH_2C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3)_3$ 、
 $CH_3C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3)_3$ 、
 $(CH_3)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3)_3$ 、
 $XCH_2C(O)O(CH_2)_nSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、
 $CH_3C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、
 $(CH_3)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、
 (上記の各式において、X は塩素、臭素、ヨウ素、n は 0 ~ 20 の整数、)
 $XCH_2C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3)_3$ 、
 $H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3)_3$ 、
 $(H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3)_3$ 、
 $CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3)_3$ 、
 $XCH_2C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、

$\text{H}_3\text{C C (H) (X) C (O) O (CH}_2)_n\text{O (CH}_2)_m\text{-Si (CH}_3)_2\text{OCH}_3)_2$ 、

$(\text{H}_3\text{C})_2\text{C (X) C (O) O (CH}_2)_n\text{O (CH}_2)_m\text{-Si (CH}_3)_2\text{OCH}_3)_2$ 、

5 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C (H) (X) C (O) O (CH}_2)_n\text{O (CH}_2)_m\text{-Si (CH}_3)_2\text{OCH}_3)_2$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

o, m, $\text{p-XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}(\text{CH}_2)_2\text{Si(OCH}_3)_3$ 、

10 o, m, $\text{p-CH}_3\text{C (H) (X) -C}_6\text{H}_4\text{-}(\text{CH}_2)_2\text{Si(OCH}_3)_3$ 、

o, m, $\text{p-CH}_3\text{CH}_2\text{C (H) (X) -C}_6\text{H}_4\text{-}(\text{CH}_2)_2\text{Si(OCH}_3)_3$ 、

o, m, $\text{p-XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}(\text{CH}_2)_3\text{Si(OCH}_3)_3$ 、

o, m, $\text{p-CH}_3\text{C (H) (X) -C}_6\text{H}_4\text{-}(\text{CH}_2)_3\text{Si(OCH}_3)_3$ 、

15 o, m, $\text{p-CH}_3\text{CH}_2\text{C (H) (X) -C}_6\text{H}_4\text{-}(\text{CH}_2)_3\text{Si(OCH}_3)_3$ 、

o, m, $\text{p-XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}(\text{CH}_2)_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_3\text{Si(OCH}_3)_3$ 、

o, m, $\text{p-CH}_3\text{C (H) (X) -C}_6\text{H}_4\text{-}(\text{CH}_2)_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_3$ 、

20 Si(OCH₃)₃、

o, m, $\text{p-CH}_3\text{CH}_2\text{C (H) (X) -C}_6\text{H}_4\text{-}(\text{CH}_2)_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_3\text{Si(OCH}_3)_3$ 、

o, m, $\text{p-XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-}(\text{CH}_2)_3\text{Si(OCH}_3)_3$ 、

o, m, $\text{p-CH}_3\text{C (H) (X) -C}_6\text{H}_4\text{-O-}(\text{CH}_2)_3\text{Si(OCH}_3)_3$ 、

25 Si(OCH₃)₃、

○, m, p - CH₃CH₂C(H)(X) - C₆H₄ - O - (CH₂)₃ - Si(OCH₃)₃,

○, m, p - XCH₂ - C₆H₄ - O - (CH₂)₂ - O - (CH₂)₃ - Si(OCH₃)₃,

5 ○, m, p - CH₃C(H)(X) - C₆H₄ - O - (CH₂)₂ - O - (CH₂)₃Si(OCH₃)₃,

○, m, p - CH₃CH₂C(H)(X) - C₆H₄ - O - (CH₂)₂ - O - (CH₂)₃Si(OCH₃)₃,

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

10 等が挙げられる。

上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式9で示される構造を有するものが例示される。

(R¹²)_{3-a}(Y)_aSi - [OSi(R¹¹)_{2-b}(Y)_b]_m - CH₂ - C(H)(R⁵) - R⁹ - C(R⁶)(X) - R¹⁰ - R⁷ (9)

15 (式中、R⁵、R⁶、R⁷、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、a、b、m、X、Yは上記に同じ)

このような化合物を具体的に例示するならば、

(CH₃O)₃SiCH₂CH₂C(H)(X)C₆H₅,

(CH₃O)₂(CH₃)SiCH₂CH₂C(H)(X)C₆H₅,

20 (CH₃O)₃Si(CH₂)₂C(H)(X) - CO₂R,

(CH₃O)₂(CH₃)Si(CH₂)₂C(H)(X) - CO₂R,

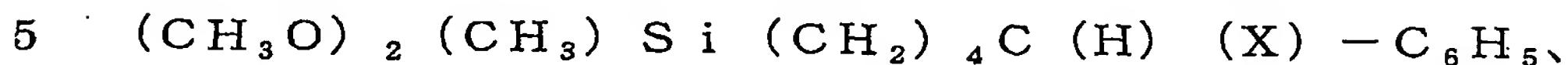
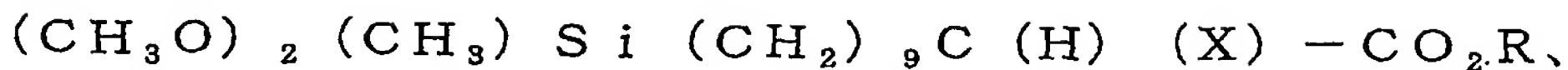
(CH₃O)₃Si(CH₂)₃C(H)(X) - CO₂R,

(CH₃O)₂(CH₃)Si(CH₂)₃C(H)(X) - CO₂R,

(CH₃O)₃Si(CH₂)₄C(H)(X) - CO₂R,

25 (CH₃O)₂(CH₃)Si(CH₂)₄C(H)(X) - CO₂R,

(CH₃O)₃Si(CH₂)₉C(H)(X) - CO₂R,



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基)

等が挙げられる。

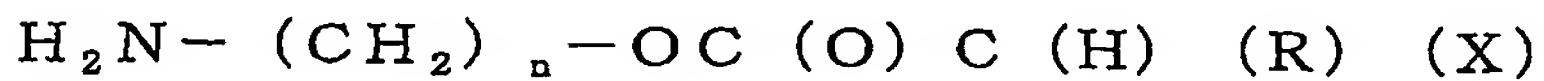
10 上記ヒドロキシル基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20

15 のアラルキル基、nは1～20の整数)

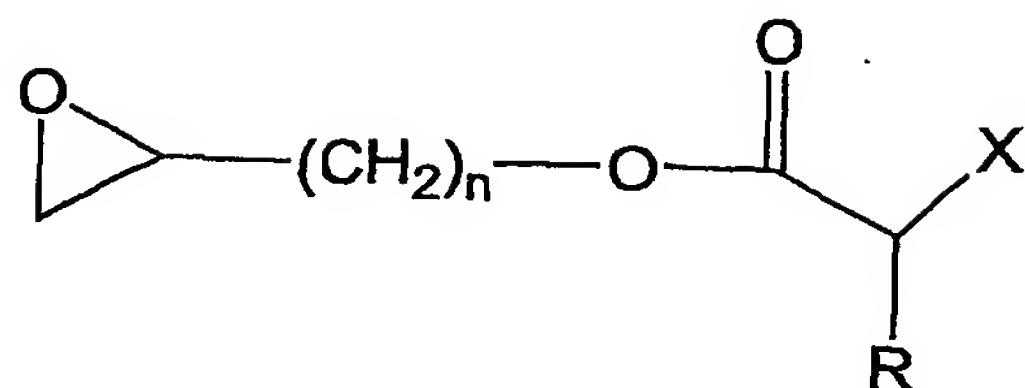
上記アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または

20 炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、nは1～20の整数)

上記エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



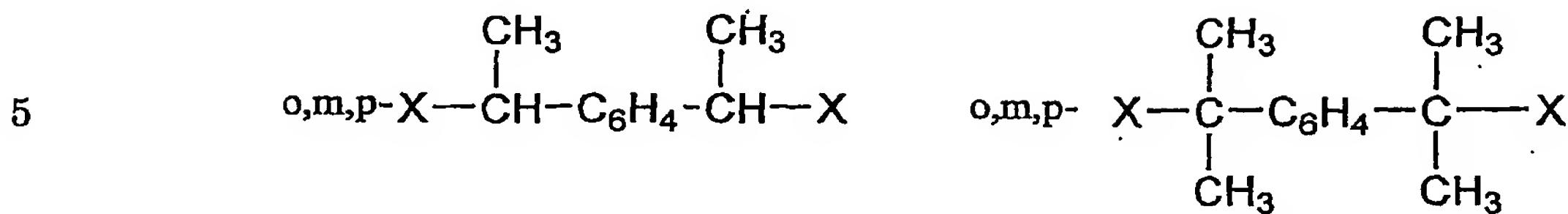
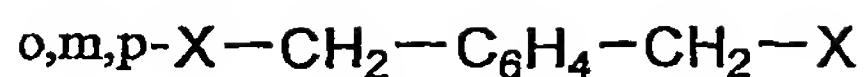
5

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、nは1～20の整数)

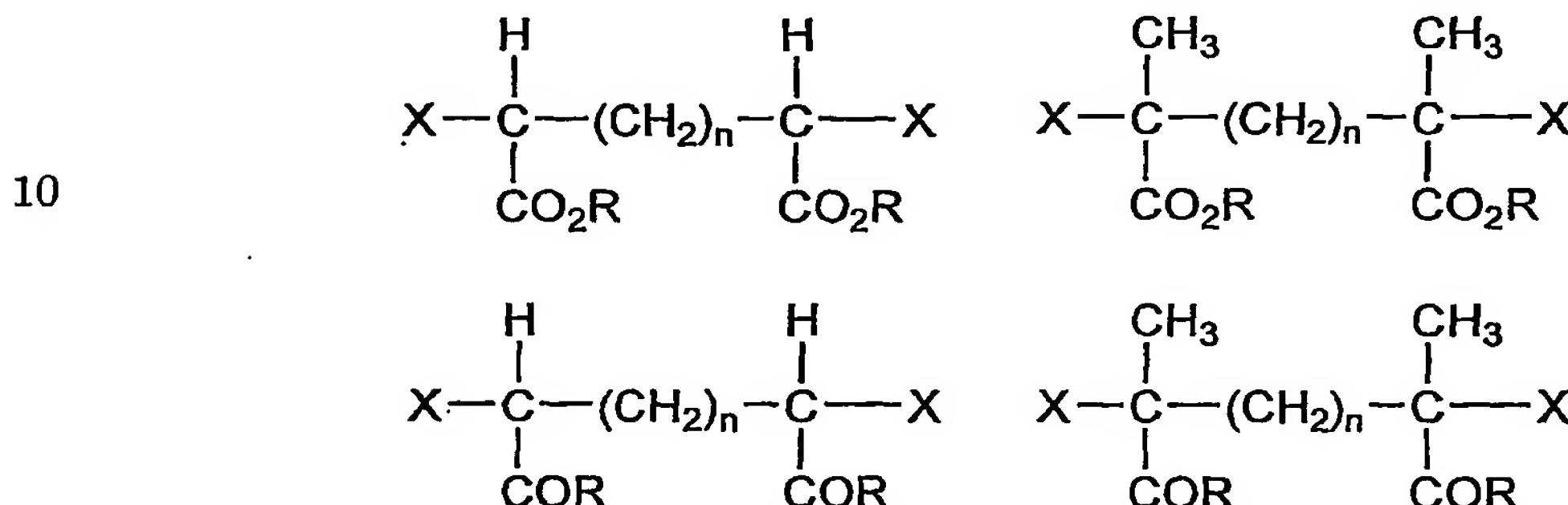
本発明の(A)成分である、上記一般式(1)で表される末端構造を1分子内に1つ有する重合体を得るために、上記に示した1つの開始点を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤として用いるのが好ましい。また、本発明の(A)成分である、上記一般式(1)で表される末端構造を1分子内に2つ以上有する重合体を得るために、2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤として用いるのが好ましい。具体的に例示するならば、

20

25

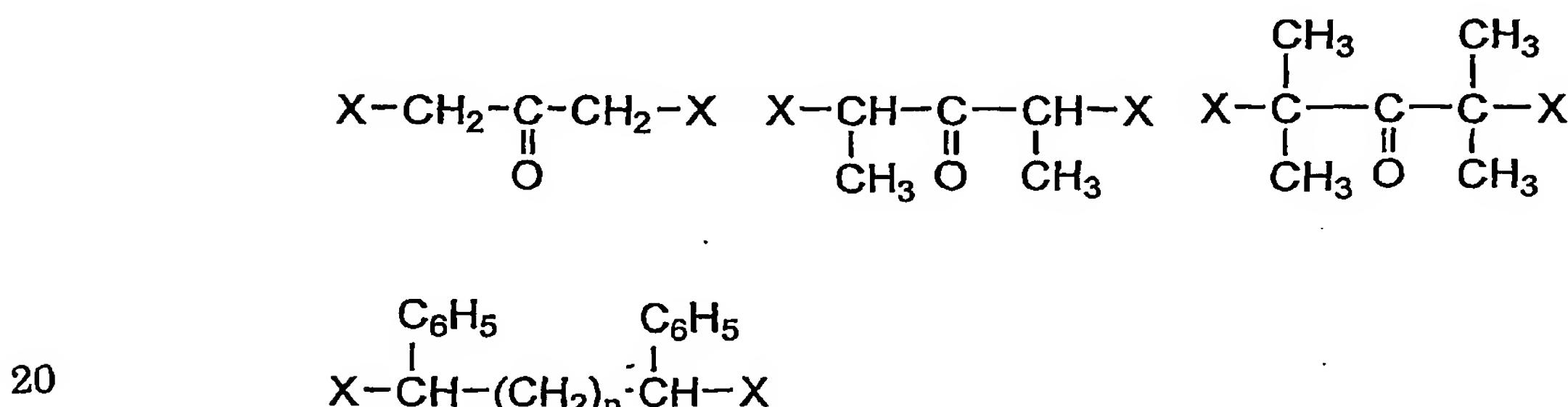


(式中、 C_6H_4 は、フェニレン基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。)

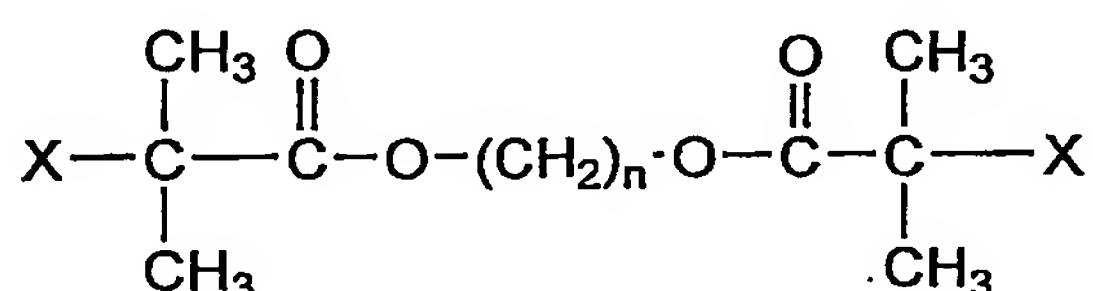
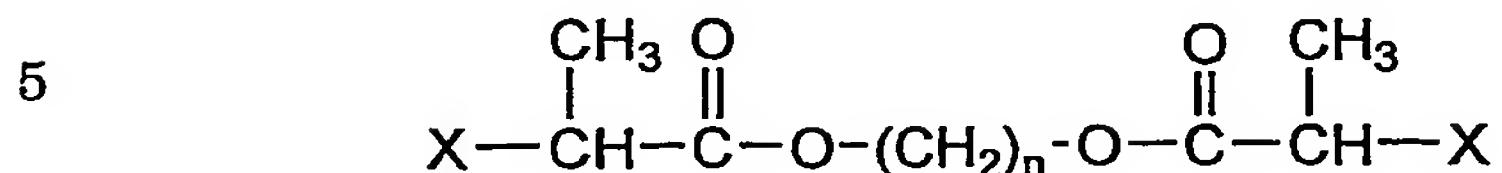
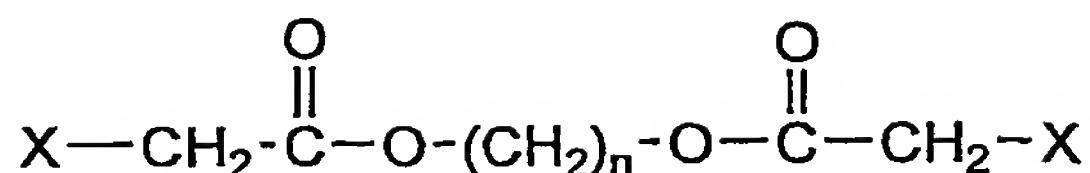


15

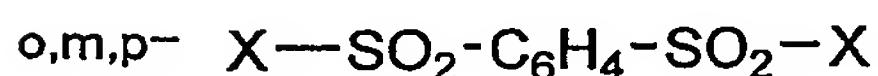
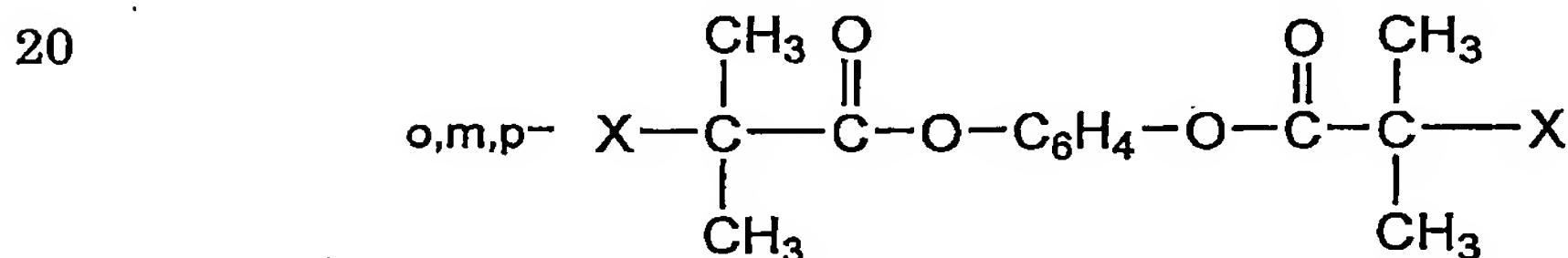
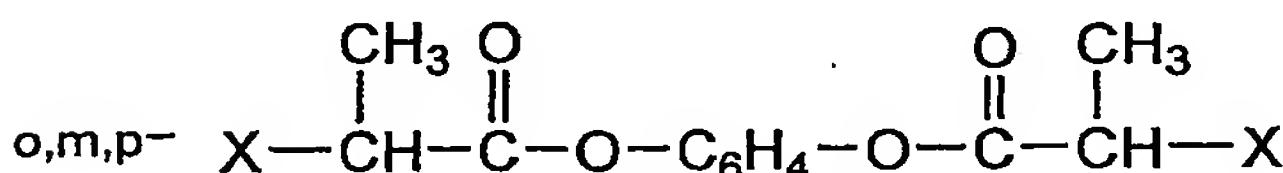
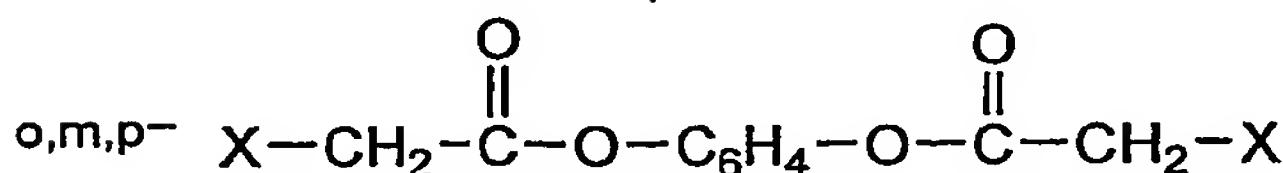
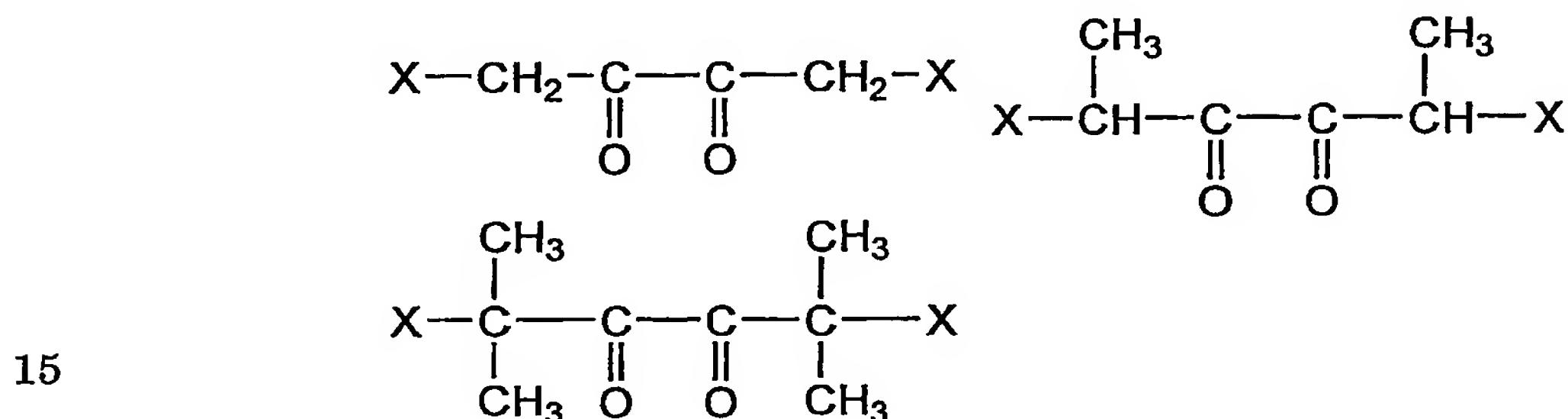
(式中、Rは、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基を表す。nは0～20の整数を表す。Xは、塩素、臭素、またはヨウ素を表す。)



(式中、Xは塩素、臭素、又はヨウ素を表す。nは0～20の整数を表す。)



10 (式中、nは1～20の整数を表す。Xは塩素、臭素又はヨウ素を表す。)



(式中、Xは塩素、臭素、又はヨウ素を表す。)

等があげられる。

この重合において用いられるビニル系モノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものすべて好適に用いることができる。

重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子を添加することができる。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($R_u C_1_2 (PPh_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体($FeCl_2 (PPh_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体($NiCl_2 (PPh_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体($NiBr_2 (PBu_3)_2$)も、触媒として好適である。

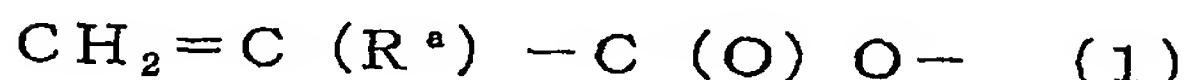
重合は無溶剤または各種の溶剤中で行うことができる。溶剤の種類としては、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、酢酸エ

チル、酢酸チル等のエステル系溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられ、単独または2種以上を混合して用いることができる。

また、重合は室温～200°Cの範囲で行うことができ、好ましくは50～150°Cである。

＜官能基＞

本発明のビニル系重合体は、一般式(1)に示される基を分子末端に少なくとも1個含有するものである。



上記式中、 R^a は、水素又は炭素数1～20の1価の有機基を表す。炭素数1～20の1価の有機基としては特に限定されないが、例えば、炭素数1～20(好ましくは1～10)の置換又は無置換のアルキル基、炭素数6～20(好ましくは6～10)の置換又は無置換のアリール基、炭素数7～20(好ましくは7～10)の置換又は無置換のアラルキル基、ニトリル基等が挙げられる。置換基としては、水酸基、ハロゲン基、カルボキシル基、エステル基、エーテル基等が挙げられる。 R^a としては、水素及び炭素数1～20の1価の炭化水素基が好ましく、水素及びメチル基がより好ましい。

一般式(1)に示される基の個数は、ビニル系重合体一分子あたり平均して少なくとも1つあればよいが、組成物の硬化性の観点から、平均して1個より多く有することが好ましく、より好ましくは平均して1.1個以上、さらに好ましくは平均して1.5個以上である。また、個数の上限としては5個以下が好ましい。

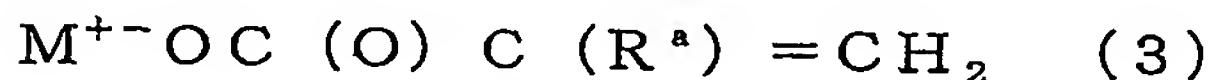
＜官能基導入法＞

重合体(I)の製造方法は特に限定されないが、例えば上述の方法により反応性官能基を有するビニル系重合体を製造し、反応性官能基を、(メタ)アクリロイル系基を有する置換基に変換することにより製造することができる。

以下に、本発明の重合体の末端官能基導入について説明する。

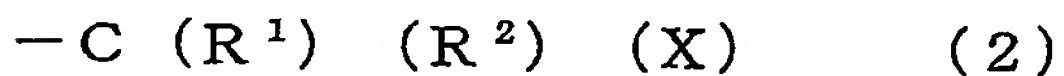
ビニル系重合体の末端に（メタ）アクリロイル系基を導入する方法としては、限定はされないが、以下のような方法が挙げられる。

（導入方法1）末端にハロゲン基を有するビニル系重合体と、一般式（3）で示される化合物との反応による方法。



（式中、R^aは水素又は炭素数1～20の1価の有機基を表す。M⁺はアルカリ金属イオン又は4級アンモニウムイオンを表す。）

末端にハロゲン基を有するビニル系重合体としては一般式（2）に示す末端構造を有するものが好ましい。



（式中、R¹及びR²は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。）

（導入方法2）末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式（4）で示される化合物との反応による方法。



（式中、R^aは水素又は炭素数1～20の1価の有機基を表す。X¹は塩素、臭素又は水酸基を表す。）

（導入方法3）末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式（5）で示される化合物との反応による方法。

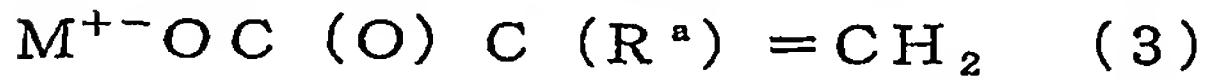


（式中、R^aは水素又は炭素数1～20の1価の有機基を表す。R'は炭素数2～20の2価の有機基を表す。）

以下にこれらの各方法について詳細に説明する。

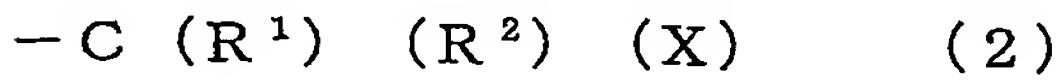
＜導入方法1＞

導入方法 1 は末端にハロゲン基を有するビニル系重合体と、一般式 (3) で示される化合物との反応による方法である。



(式中、 R^a は水素又は炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基を表す。 M^+ はアルカリ金属イオン又は 4 級アンモニウムイオンを表す。)

末端にハロゲン基を有するビニル系重合体としては特に限定されないが、一般式 (2) に示す末端構造を有するものが好ましい。



(式中、 R^1 及び R^2 は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を表す。X は、塩素、臭素又はヨウ素を表す。)

一般式 (2) で表される末端構造を有するビニル系重合体は、上述した有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいは、ハロゲン化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法により製造されるが、好ましくは前者である。

一般式 (3) で表される化合物としては特に限定されないが、 R^a は上記一般式 (1) における R^a と同様であり、その具体例としては、例えば、-H、
 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_nCH_3$ (n は 2 ~ 19 の整数を表す)、
 $-C_6H_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CN$ 等が挙げられ、好ましくは-H、 $-CH_3$ である。

M^+ はオキシアニオンの対カチオンであり、 M^+ の種類としてはアルカリ金属イオン、具体的にはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、および 4 級アンモニウムイオンが挙げられる。4 級アンモニウムイオンとしてはテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンおよびジメチルピペリジニウムイオン等が挙げ

られ、好ましくはナトリウムイオン、カリウムイオンである。一般式（3）のオキシアニオンの使用量は、一般式（2）のハロゲン末端に対して、好ましくは1～5当量、更に好ましくは1.0～1.2当量である。この反応を実施する溶媒としては特に限定はされないが、求核置換反応であるため極性溶媒が好ましく、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、アセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、アセトニトリル等が用いられる。反応を行う温度は限定されないが、一般に0～150°C、より好ましくは10～100°Cである。

10 <導入方法2>

導入方法2は、末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式（4）で示される化合物との反応による方法である。

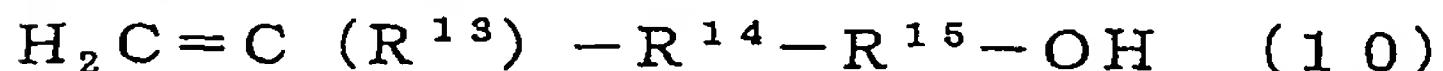


（式中、R^aは水素又は炭素数1～20の1価の有機基を表す。X¹は塩素、15 真素又は水酸基を表す。）

一般式（4）で表される化合物としては特に限定されないが、R^aは上記一般式（1）におけるR^aと同様であり、その具体例としては、例えば、-H、-CH₃、-CH₂CH₃、-(CH₂)_nCH₃（nは2～19の整数を表す）、-C₆H₅、-CH₂OH、-CN、等が挙げられ、好ましくは-H、-CH₃、20 である。

末端に水酸基を有するビニル系重合体は、上述した有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいは、水酸基を持つ化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法により製造されるが、好ましくは前者である。25 これら的方法により末端に水酸基を有するビニル系重合体を製造する方法は限定されないが、以下のような方法が例示される。

(a) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、下記一般式10等で表される一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。

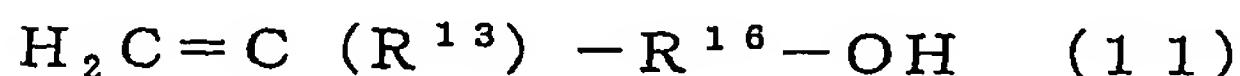


5 (式中、 R^{13} は水素原子又は炭素数1～20の1価の有機基を表し、水素又はメチル基が好ましい。 R^{14} は $-C(O)O-$ （エステル基）、または $\circ-$ 、
m-もしくはp-フェニレン基を表す。 R^{15} は直接結合、または1個以上のエーテル結合を有していてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。 R^{14} がエステル基のものは（メタ）アクリレート系化合物、 R^{14} がフェニレン基のものはステレン系化合物である。)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にゴム的な性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

15 (b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。

20 このような化合物としては特に限定されないが、一般式11に示される化合物等が挙げられる。

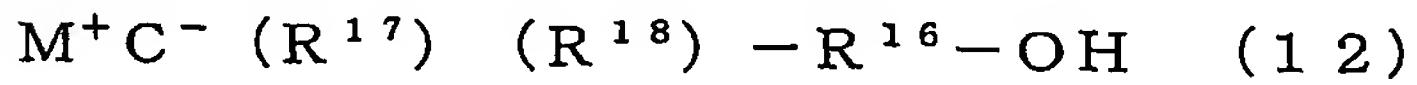


(式中、 R^{13} は上述したものと同様である。 R^{16} は1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。)

上記一般式11に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。

(c) 特開平4-132706号公報などに開示されるような方法で、原子移動ラジカル重合により得られる一般式2で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを、加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

5 (d) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式2で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式12に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 R^{16} および M^+ は上述したものと同様である。 R^{17} および R^{18} はともにカルバニオン C^- を安定化する電子吸引基、または一方が上記電子吸引基で他方が水素または炭素数1~10のアルキル基もしくはフェニル基を表す。

10 R^{17} および R^{18} の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ (エステル基)、 $-C(O)R$ (ケト基)、 $-CON(R_2)$ (アミド基)、 $-COSR$ (チオエ斯特基)、 $-CN$ (ニトリル基)、 $-NO_2$ (ニトロ基) 等が挙げられる。置換基 R は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1~10のアルキル基もしくはフェニル基である。 R^{17} および R^{18} としては、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ が特に好ましい。)

15 (e) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式2で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

20 (f) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式2で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式13等で表される水酸基含有オキシアニオン又は下記一般式14等で表される水酸基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンを水酸基含有置換基に置換する方法。



(式中、 R^{16} および M^+ は上述したものと同様である。)



(式中、 R^{16} および M^+ は上述したものと同様である。)

5 本発明では (a) ~ (b) のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合、制御がより容易である点から (b) の方法がさらに好ましい。

また (c) ~ (f) のような炭素-ハロゲン結合を少なくとも 1 個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、制御がより容易である点から (f) の方法がさらに好ましい。

10 一般式 (4) で表される化合物の使用量は、ビニル系重合体の末端水酸基に対して、好ましくは 1 ~ 10 当量、より好ましくは 1 ~ 5 当量である。反応溶媒としては特に限定はされないが、求核置換反応であるため極性溶媒が好ましく、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、アセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、アセトニトリル等が用いられる。反応温度は特に限定されないが、好ましくは 0 ~ 150°C、より好ましくは 10 ~ 100°C である。

<導入方法 3 >

導入方法 3 は、末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式 (5) で示される化合物との反応による方法である。



(式中、 R^a は水素又は炭素数 1 ~ 20 の 1 値の有機基を表す。 R' は炭素数 2 ~ 20 の 2 値の有機基を表す。)

25 一般式 (5) で表される化合物としては特に限定されないが、 R^a は上記一般式 (1) における R^a と同様であり、その具体例としては、例えば、-H、

$-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ （nは2～19の整数を表す）、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 等が挙げられ、好ましくは $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ である。

R' の炭素数2～20の2価の有機基としては、例えば、炭素数2～20の5 アルキレン基（エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等）、炭素数6～20のアリーレン基、炭素数7～20のアルキレン基等が挙げられる。

具体的な化合物としては、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピルが挙げられる。

末端に水酸基を有するビニル系重合体は、上記の通りである。

10 ジイソシアネート化合物は、特に限定されないが、従来公知のものをいずれも使用することができ、例えば、トルイレンジイソシアネート、4, 4' 一ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トル15 イレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等を挙げることができる。これらは、単独で使用しうるほか、2種以上を併用することもできる。またプロックイソシアネートを使用しても構わない。

より優れた耐候性を得るために、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素20 化ジフェニルメタンジイソシアネート等の、芳香環を有しないジイソシアネート化合物を用いるのが好ましい。

ジイソシアネート化合物の使用量は、ビニル系重合体の末端水酸基に対して、好ましくは1～10当量、より好ましくは1～5当量である。反応溶媒としては特に限定はされないが、非プロトン性溶媒が好ましい。反応温度は特に限定25 されないが、好ましくは0～250°C、より好ましくは20～200°Cである。

一般式（5）で表される化合物の使用量は、残存イソシアネート基に対して、

好ましくは1～10当量、より好ましくは1～5当量である。反応溶媒としては特に限定はされないが、非プロトン性溶媒が好ましい。反応温度は特に限定されないが、好ましくは0～250°C、より好ましくは20～200°Cである。

<< (B) 重合開始剤について>>

5 <硬化方法について>

本発明の硬化性組成物は、特に限定されないが、UVや電子線などの活性エネルギー線又は熱により硬化させることが好ましい。それぞれの硬化方法により (B) 成分の重合開始剤として適切なものを使用する。

<活性エネルギー線硬化>

10 活性エネルギー線により硬化させる場合には、光重合開始剤を含有することが好ましい。

光重合開始剤としては特に制限はないが、光ラジカル開始剤と光アニオン開始剤が好ましく、特に光ラジカル開始剤が好ましい。例えば、アセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、キ15 サントール、フルオレイン、ベンズアルデヒド、アンスラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、3-ペンチルアセトフェノン、4-メトキシアセトフェン、3-ブロモアセトフェノン、4-アリルアセトフェノン、p-ジシアセチルベンゼン、3-メトキシベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェ20 ノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-クロロ-4'-ベンジルベンゾフェノン、3-クロロキサントーン、3, 9-ジクロロキサントーン、3-クロロ-8-ノニルキサントーン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、ベンジルメトキシケタール、2-クロロチオキサントーン等が挙げられる。これらの開始剤25 は単独でも、他の化合物と組み合わせても良い。具体的には、ジエタノールメチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン

との組み合わせ、更にこれにジフェニルヨードニウムクロリドなどのヨードニウム塩と組み合わせたもの、メチレンプルーなどの色素及びアミンと組み合せたものが挙げられる。

また、近赤外光重合開始剤として、近赤外光吸収性陽イオン染料を使用しても構わない。近赤外光吸収性陽イオン染料としては、650～1500 nmの領域の光エネルギーで励起する、例えば特開平3-111402号、特開平5-194619号公報等に開示されている近赤外光吸収性陽イオン染料-ボレート陰イオン錯体などを用いるのが好ましく、ホウ素系増感剤を併用することがさらに好ましい。

光重合開始剤の添加量は系をわずかに光官能化するだけでよいので、特に制限はないが、ビニル系重合体(I)100重量部に対して、0.001～100重量部が好ましい。より好ましくは0.01重量部以上であり、さらに好ましくは0.1重量部以上である。また、より好ましくは50重量部以下であり、さらに好ましくは30重量部以下である。

活性エネルギー線源としては特に限定されないが、その光重合開始剤の性質に応じて、例えば高圧水銀灯、低圧水銀灯、電子線照射装置、ハロゲンランプ、発光ダイオード、半導体レーザー等による光及び電子線の照射が挙げられる。

<熱硬化>

熱により硬化させる場合には、熱重合開始剤を含有することが好ましい。

熱重合開始剤としては特に限定されないが、アゾ系開始剤、過酸化物、過硫酸物、及びレドックス開始剤が含まれる。

適切なアゾ系開始剤としては、限定されるわけではないが、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレニトリル) (VAZO 33)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩 (VAZO 50)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレニトリル) (VAZO 52)、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル) (VAZO 64)、

2, 2' -アゾビス-2-メチルブチロニトリル (V A Z O 67) 、 1, 1 -アゾビス (1-シクロヘキサンカルボニトリル) (V A Z O 88) (全て DuPont Chemical から入手可能) 、 2, 2' -アゾビス (2-シクロプロピルプロピオニトリル) 、 及び 2, 2' -アゾビス (メチルイソブチレート) (V-601) (和光純薬より入手可能) 等が挙げられる。

適切な過酸化物開始剤としては、限定されるわけではないが、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化デカノイル、ジセチルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシソプロピルモノカーボネート、ジ (4-t-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート (Perkadox 16S) (Akzo Nobel から入手可能) 、ジ (2-エチルヘキシル) パーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシピバレート (Lupersol 11) (Elf Atochem から入手可能) 、t-ブチルパーオキシー-2-エチルヘキサノエート (Trigonox 21-C50) (Akzo Nobel から入手可能) 、及び過酸化ジクミル等が挙げられる。

適切な過硫酸物開始剤としては、限定されるわけではないが、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、及び過硫酸アンモニウムが挙げられる。

適切なレドックス (酸化還元) 開始剤としては、限定されるわけではないが、上記過硫酸物開始剤とメタ亜硫酸水素ナトリウム及び亜硫酸水素ナトリウムのような還元剤との組み合わせ；有機過酸化物と第3級アミンに基づく系、例えば過酸化ベンゾイルとジメチルアニリンに基づく系；並びに有機ヒドロパーオキシドと遷移金属に基づく系、例えばクメンヒドロパーオキシドとコバルトナフテートに基づく系等が挙げられる。

他の開始剤としては、限定されるわけではないが、テトラフェニル 1, 1, 2, 2-エタンジオールのようなピナコール等が挙げられる。

熱重合開始剤としては、アゾ系開始剤及び過酸化物系開始剤からなる群から選ばれるものが好ましい。

更に好ましいものは、2, 2' -アゾビス(メチルイソブチレート)、t-ブチルパーオキシピバレート、及びジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカルボネート、並びにこれらの混合物である。

本発明に用いられる熱重合開始剤は触媒的に有効な量で存在し、このような量は、限定はされないが、典型的には、ビニル系重合体(I) 100重量部に対して、0.01～50重量部が好ましい。より好ましくは0.025重量部以上、さらに好ましくは0.05重量部以上である。また、より好ましくは20重量部以下、さらに好ましくは10重量部以下である。開始剤の混合物が使用される場合には、開始剤の混合物の合計量は、あたかもただ1種の開始剤が10 使用されるかのような量である。

熱硬化条件は特に限定されないが、その温度は、使用する熱重合開始剤、重合体(I)及び添加される化合物等の種類により異なるが、50℃～250℃の範囲内が好ましく、70℃～200℃の範囲内がより好ましい。硬化時間は、使用する重合開始剤、单量体、溶媒、反応温度等により異なるが、通常1分～15 24時間の範囲内である。

<< (C) 金属石鹼について>>

また、本発明の(C)成分である金属石鹼については、特に制限はなく、任意のものが使用できる。金属石鹼とは、一般に長鎖脂肪酸と金属イオンが結合したものであり、脂肪酸に基づく無極性あるいは低極性の部分と、金属との結合部分に基づく極性の部分を一分子中に合わせて持つていれば使用できる。長鎖脂肪酸としては、例えば炭素数1～18(好ましくは炭素数6～18、より好ましくは炭素数10～18)の飽和脂肪酸、炭素数3～18(好ましくは炭素数6～18、より好ましくは炭素数10～18)の不飽和脂肪酸、炭素数2～18(好ましくは炭素数6～18、より好ましくは炭素数10～18)の脂肪族ジカルボン酸などが挙げられる。これらの中では、入手性の点から炭素数1～18の飽和脂肪酸が好ましく、離型性の効果の点から炭素数6～18の飽

和脂肪酸が特に好ましい。金属イオンとしては、アルカリ金属、アルカリ土類金属の他に亜鉛、コバルト、アルミニウム、ストロンチウム等が挙げられる。

金属石鹼をより具体的に例示すれば、ステアリン酸リチウム、12-ヒドロキシステアリン酸リチウム、ラウリン酸リチウム、オレイン酸リチウム、2-エチルヘキサン酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、12-ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、2-エチルヘキサン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、12-ヒドロキシステアリン酸カリウム、ラウリン酸カリウム、オレイン酸カリウム、2-エチルヘキサン酸カリウム、ステアリン酸マグネシウム、12-ヒドロキシステアリン酸マグネシウム、ラウリン酸マグネシウム、オレイン酸マグネシウム、2-エチルヘキサン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、オレイン酸カルシウム、2-エチルヘキサン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、12-ヒドロキシステアリン酸バリウム、ラウリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、12-ヒドロキシステアリン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛、ステアリン酸鉛、12-ヒドロキシステアリン酸鉛、ステアリン酸コバルト、ステアリン酸アルミニウム、オレイン酸マンガン、リシノール酸バリウム、などが例示される。これらの金属石鹼の中では、入手性、安全性の点からステアリン酸金属塩類が好ましく、具体的には、ステアリン酸マグネシウム、20ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸ナトリウムおよびステアリン酸カリウムが好ましい。特に経済性の点から、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛からなる群から選択される1つ以上のものがさらに好ましい。さらに金型剥離性の効果が高いことから、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛が特に好ましい。これらは、単独で使用しうるほか、2種以上を併用することもできる。

この金属石鹼の添加量としては特に制限はないが、通常 (A) 成分100重

量部に対して0.025～5.0重量部の範囲で使用するのが好ましい。より好ましくは0.05重量部以上であり、さらに好ましくは0.1重量部以上である。より好ましくは4.0重量部以下であり、さらに好ましくは3.0重量部以下である。配合量が多すぎる場合は硬化物の物性の低下をきたし、少なすぎると目的とする金型離型性が得られることになる。

<< (D) 補強性シリカ>>

本発明の組成物は補強性シリカ (D) をさらに含有してもよい。

(D) 成分である補強性シリカとしては、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸等が挙げられる。これらの中でも粒子径が50 μm 以下であり、比表面積が80 m^2/g 以上のものが補強性の効果から好ましい。なかでも、比表面積 (BET吸着法による) が50 m^2/g 以上、通常50～400 m^2/g 、好ましくは100～300 m^2/g 程度の超微粉末状のシリカが好ましい。また、表面処理シリカ、例えば、オルガノシラン、オルガノシラザン、ジオルガノシクロポリシロキサン等の有機ケイ素化合物で表面処理されたものは、成形に適した流動性を発現しやすいためさらに好ましい。補強性シリカ系のより具体的な例としては、特に限定されないが、ヒュームドシリカの1つである日本アエロジル社のアエロジルや、沈降法シリカの1つである日本シリカ社工業のNipsil等が挙げられる。

この補強性シリカの添加量としては特に制限はないが、ビニル系重合体(I)100重量部に対して0.1～100重量部、好ましくは0.5～80重量部、特に1～50重量部用いることが好ましい。配合量が0.1重量部未満の場合には、補強性の改善効果が充分でないことがあり、100重量部を越えると該硬化性組成物の作業性が低下したりすることがある。また、本発明の補強性シリカは単独で使用しても良いし、2種以上併用しても良い。

<< 硬化性組成物>>

本発明の硬化性組成物には、物性を調整するために各種の添加剤、例えば、難燃剤、老化防止剤、充填材、可塑剤、硬化性調整剤、物性調整剤、接着性付与剤、貯蔵安定性改良剤、溶剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、光硬化性樹脂などを必要に応じて適宜配合してもよい。これらの各種添加剤は単独で用いてもよく、5 2種類以上を併用してもよい。

また、ビニル系重合体は本来、耐久性に優れた重合体であるので、老化防止剤は必ずしも必要ではないが、従来公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等を適宜用いることができる。

10 <充填材>

本発明の硬化性組成物には、(D) 成分である補強性シリカの他に、各種充填材を必要に応じて用いても良い。充填材としては、特に限定されないが、木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、ガラス纖維、炭素纖維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、ケイソウ土、白土、カーボンブラックのよ15 うな補強性充填材；重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、べんがら、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、亜鉛末、炭酸亜鉛およびシラスバルーンなどのよ20 うな充填材；石綿、ガラス纖維およびガラスフィラメント、炭素纖維、ケブラー纖維、ポリエチレンファイバー等のような纖維状充填材等が挙げられる。

これら充填材のうちでは、カーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルクなどが好ましい。

特に、これら充填材で強度の高い硬化物を得たい場合には、主にカーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、結晶性シリカ、溶融シリカ、焼成クレー、クレーおよび活性亜鉛華などから選ばれる充填材を添加できる。

また、低強度で伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、

炭酸カルシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛およびシラスバルーンなどから選ばれる充填材を添加できる。なお、一般的に、炭酸カルシウムは、比表面積が小さいと、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがある。比表面積の値が大きいほど、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果はより大きくなる。

更に、炭酸カルシウムは、表面処理剤を用いて表面処理を施してある方がより好ましい。表面処理炭酸カルシウムを用いた場合、表面処理していない炭酸カルシウムを用いた場合に比較して、本発明の組成物の作業性を改善し、該硬化性組成物の接着性と耐候接着性の改善効果がより向上すると考えられる。前記の表面処理剤としては脂肪酸、脂肪酸石鹼、脂肪酸エステル等の有機物や各種界面活性剤、および、シランカップリング剤やチタネートカップリング剤等の各種カップリング剤が用いられている。具体例としては、以下に限定されるものではないが、カプロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸等の脂肪酸と、それら脂肪酸のナトリウム、カリウム等の塩、そして、それら脂肪酸のアルキルエステルが挙げられる。界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルや長鎖アルコール硫酸エステル等と、それらのナトリウム塩、カリウム塩等の硫酸エステル型陰イオン界面活性剤、またアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、パラフィンスルホン酸、 α -オレフィンスルホン酸、アルキルスルホン酸等と、それらのナトリウム塩、カリウム塩等のスルホン酸型陰イオン界面活性剤等が挙げられる。この表面処理剤の処理量は、炭酸カルシウムに対して、0.1～20重量%の範囲で処理するのが好ましく、1～5重量%の範囲で処理するのがより好ましい。処理量が0.1重量%未満の場合には、作業性、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがあり、20重量%を越えると、該硬化性組成物の貯蔵安定性が低下することがある。

特に限定はされないが、炭酸カルシウムを用いる場合、配合物のチクソ性や硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性等の改善効果を特に期待する場合には膠質炭酸カルシウムを用いるのが好ましい。

一方、重質炭酸カルシウムは配合物の低粘度化や增量、コストダウン等を目的として添加することがあるが、この重質炭酸カルシウムを用いる場合は必要に応じて下記のようなものを使用することができる。

重質炭酸カルシウムとは、天然のチョーク（白亜）、大理石、石灰石などを機械的に粉碎・加工したものである。粉碎方法については乾式法と湿式法があるが、湿式粉碎品は本発明の硬化性組成物の貯蔵安定性を悪化させることが多いために好ましくないことが多い。重質炭酸カルシウムは、分級により、様々な平均粒子径を有する製品となる。特に限定されないが、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果を期待する場合には、比表面積の値が1. 5 m^2/g 以上 50 m^2/g 以下のものが好ましく、2 m^2/g 以上 50 m^2/g 以下が更に好ましく、2. 4 m^2/g 以上 50 m^2/g 以下がより好ましく、3 m^2/g 以上 50 m^2/g 以下が特に好ましい。比表面積が1. 5 m^2/g 未満の場合には、その改善効果が充分でないことがある。もちろん、単に粘度を低下させる場合や增量のみを目的とする場合などはこの限りではない。

なお、比表面積の値とは、測定方法としてJIS K 5101に準じて行なった空気透過法（粉体充填層に対する空気の透過性から比表面積を求める方法。）による測定値をいう。測定機器としては、島津製作所製の比表面積測定器SS-100型を用いるのが好ましい。

これらの充填材は目的や必要に応じて単独で併用してもよく、2種以上を併用してもよい。特に限定はされないが、例えば、必要に応じて比表面積の値が1. 5 m^2/g 以上の重質炭酸カルシウムと膠質炭酸カルシウムを組み合わせると、配合物の粘度の上昇を程々に抑え、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が大いに期待できる。

充填材を用いる場合の添加量は、ビニル系重合体（I）100重量部に対して、充填材を5～1000重量部の範囲で使用するのが好ましく、20～500重量部の範囲で使用するのがより好ましく、40～300重量部の範囲で使用するのが特に好ましい。配合量が5重量部未満の場合には、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがあり、100重量部を越えると該硬化性組成物の作業性が低下することがある。充填材は単独で使用しても良いし、2種以上併用しても良い。

＜微小中空粒子＞

また、更に、物性の大きな低下を起こすことなく軽量化、低コスト化を図ることを目的として、微小中空粒子をこれら補強性充填材に併用しても良い。

このような微少中空粒子（以下バルーンという）は、特に限定はされないが、「機能性フィラーの最新技術」（CMC）に記載されているように、直径が1mm以下、好ましくは500μm以下、更に好ましくは200μm以下の無機質あるいは有機質の材料で構成された中空体が挙げられる。特に、真比重が1.0g/cm³以下である微少中空体を用いることが好ましく、更には0.5g/cm³以下である微少中空体を用いることが好ましい。

前記無機系バルーンとして、珪酸系バルーンと非珪酸系バルーンとが例示でき、珪酸系バルーンには、シラスバルーン、パーライト、ガラスバルーン、シリカバルーン、フライアッシュバルーン等が、非珪酸系バルーンには、アルミニナバルーン、ジルコニアバルーン、カーボンバルーン等が例示できる。これらの無機系バルーンの具体例として、シラスバルーンとしてイヂチ化成製のウインライト、三機工業製のサンキライト、ガラスバルーンとして日本板硝子製のカルーン、住友スリーエム製のセルスターZ-28、EMERSON&CUMMING製のMICRO BALLOON、PITTSBURGE CORNING製のCELAMIC GLASS MODULES、3M製のGLASS BUBBLES、シリカバルーンとして旭硝子製のQ-CEL、

太平洋セメント製のE-SPHERES、フライアッシュバルーンとして、P
FAMARKETING製のCEROSPHERES、FILLITE U.
S. A製のFILLITE、アルミナバルーンとして昭和電工製のBW、ジル
コニアバルーンとしてZIRCOA製のHOLLOW ZIRCONIUM
5 SPHEES、カーボンバルーンとして吳羽化学製クレカスフェア、GENE
RAL TECHNOLOGIES製カーボスフェアが市販されている。

前記有機系バルーンとして、熱硬化性樹脂のバルーンと熱可塑性樹脂のバル
ーンが例示でき、熱硬化性のバルーンにはフェノールバルーン、エポキシバル
ーン、尿素バルーンが、熱可塑性バルーンにはサランバルーン、ポリスチレン
10 バルーン、ポリメタクリレートバルーン、ポリビニルアルコールバルーン、ス
チレン-アクリル系バルーンが例示できる。また、架橋した熱可塑性樹脂のバ
ルーンも使用できる。ここでいうバルーンは、発泡後のバルーンでも良く、発
泡剤を含むものを配合後に発泡させてバルーンとしても良い。

これらの有機系バルーンの具体例として、フェノールバルーンとしてユニオ
ンカーバイド製のUCAR及びPHENOLIC MICROBALLOON
15 S、エポキシバルーンとしてEMERSON&CUMING製のECCOSP
HERES、尿素バルーンとしてEMERSON&CUMING製のECCO
SPHERES VF-O、サランバルーンとしてDOW CHEMICAL
製のSARAN MICROSPHERES、日本フィラメント製のエクスパ
20 ンセル、松本油脂製薬製のマツモトマイクロスフェア、ポリスチレンバルーン
としてARCO POLYMERS製のDYLITE EXPANDABLE
POLYSTYRENE、BASF WYANDOTE製の EXPANDA
BLE POLYSTYRENE BEADS、架橋型スチレン-アクリル酸
バルーンには日本合成ゴム製のSX863 (P) が、市販されている。

25 上記バルーンは単独で使用しても良く、2種類以上混合して用いても良い。
さらに、これらバルーンの表面を脂肪酸、脂肪酸エステル、ロジン、ロジン酸

リグニン、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミカップリング剤、ポリプロピレングリコール等で分散性および配合物の作業性を改良するために処理したものも使用することができる。これらの、バルーンは配合物を硬化させた場合の物性のうち、柔軟性および伸び・強度を損なうことなく、軽量化させコストダウンするために使用される。

バルーンの含有量は、特に限定されないが、ビニル系重合体 (I) 100重量部に対して、好ましくは0.1～50重量部、更に好ましくは0.1～30重量部の範囲で使用できる。この量が0.1重量部未満では軽量化の効果が小さく50重量部以上ではこの配合物を硬化させた場合の機械特性のうち、引張強度の低下が認められることがある。またバルーンの比重が0.1以上の場合は3～50重量部、更に好ましくは5～30重量部が好ましい。

<可塑剤>

配合できる可塑剤としては特に限定されないが、物性の調整、性状の調節等の目的により、例えば、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシル等の非芳香族二塩基酸エステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシリノール酸メチル等の脂肪族エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；トリメリット酸エステル類；ポリスチレンやポリ- α -メチルスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロプロレン；塩素化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル、等の炭化水素系油；プロセスオイル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の

ポリエーテルポリオールとこれらポリエーテルポリオールの水酸基をエステル基、エーテル基などに変換した誘導体等のポリエーテル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤類；セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸等の2塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等の2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤類；アクリル系可塑剤を始めとするビニル系モノマーを種々の方法で重合して得られるビニル系重合体類等が挙げられる。

なかでも数平均分子量500～15000の重合体である高分子可塑剤は、
10 添加することにより、該硬化性組成物の粘度および該組成物を硬化して得られる硬化物の引張り強度、伸びなどの機械特性が調整できるとともに、重合体成分を分子中に含まない可塑剤である低分子可塑剤を使用した場合に比較して、初期の物性を長期にわたり維持し、該硬化物にアルキッド塗料を塗布した場合の乾燥性（塗装性ともいう）を改良できる。なお、限定はされないがこの高分子可塑剤は、官能基を有しても有しなくても構わない。

上記で高分子可塑剤の数平均分子量は、500～15000と記載したが、好ましくは800～10000であり、より好ましくは1000～8000である。分子量が低すぎると熱や降雨により可塑剤が経時的に流出し、初期の物性を長期にわたり維持できず、また、アルキッド塗装性が改善できないことがある。また、分子量が高すぎると粘度が高くなり、作業性が悪くなる。

これらの高分子可塑剤のうちで、ビニル系重合体と相溶するものが好ましい。中でも相溶性および耐候性、耐熱性の点からビニル系重合体が好ましい。ビニル系重合体の中でも（メタ）アクリル系重合体が好ましく、アクリル系重合体がさらに好ましい。このアクリル系重合体の合成法は、従来からの溶液重合で得られるものや、無溶剤型アクリルポリマー等を挙げることができる。後者のアクリル系可塑剤は溶剤や連鎖移動剤を使用せず高温連続重合法

(U S P 4 4 1 4 3 7 0、特開昭 5 9-6 2 0 7、特公平 5-5 8 0 0 5、特開平 1-3 1 3 5 2 2、U S P 5 0 1 0 1 6 6) にて作製されるため本発明の目的にはより好ましい。その例としては特に限定されないが東亞合成品 U P シリーズ等が挙げられる (工業材料 1 9 9 9 年 1 0 月 号 参照)。勿論、他の合成法としてリビングラジカル重合法をも挙げることができる。この方法によれば、その重合体の分子量分布が狭く、低粘度化が可能なことから好ましく、更には原子移動ラジカル重合法がより好ましいが、これに限定されるものではない。

高分子可塑剤の分子量分布は特に限定されないが、狭いことが好ましく、1. 8 未満が好ましい。1. 7 以下がより好ましく、1. 6 以下がなお好ましく、10 1. 5 以下がさらに好ましく、1. 4 以下が特に好ましく、1. 3 以下が最も好ましい。

上記高分子可塑剤を含む可塑剤は、単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよいが、必ずしも必要とするものではない。また必要によっては高分子可塑剤を用い、物性に悪影響を与えない範囲で低分子可塑剤を更に併用しても良い。

なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

可塑剤を用いる場合の使用量は、限定されないが、ビニル系重合体 (I) 100 重量部に対して 5 ~ 150 重量部、好ましくは 10 ~ 120 重量部、さらに好ましくは 20 ~ 100 重量部である。5 重量部未満では可塑剤としての効果が発現しなくなり、150 重量部を越えると硬化物の機械強度が不足する。

<溶剤>

配合できる溶剤としては、例えはトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸セロソルブ等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン系溶剤等が挙げられる。これらの溶剤は重合体の製造時に用いてよい。

<接着性付与剤>

本発明の硬化性組成物を成形ゴムとして単独で使用する場合には、特に接着付与剤を添加する必要はないが、異種基材との二色成形等必要な場合には、得られる硬化物物性に著しい影響を及ぼさず、本発明の効果である金型離型性に影響を及ぼさない程度に接着性付与剤を添加することが可能である。配合できる接着性付与剤としては、硬化性組成物に接着性を付与するものであれば特に限定されないが、架橋性シリル基含有化合物が好ましく、更にはシランカップリング剤が好ましい。これらを具体的に例示すると、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン；ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類；シリコーンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げられる。

それの中でも分子中にエポキシ基、(メタ)アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、カルバメート基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基等の炭素原子および水素原子以外の原子を有する有機基と架橋性シリル基を併せ持つシランカップリング剤が好ましい。これらを具体的に例示すると、イソシアネート基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類、；イソシアヌレート基を有するアルコキシシラン類としては、トリス(トリメトキシシリル)イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類；

アミノ基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シラン類；メルカプト基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類；カルボキシル基を有するアルコキシシラン類としては、 β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N- β -(カルボキシメチル)アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ハロゲン基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類等が挙げられる。

また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。

更にこれらの中でも、硬化性及び接着性の点から、分子中にエポキシ基あるいは(メタ)アクリル基を有するアルコキシシラン類がより好ましい。これらを更に具体的に例示すると、エポキシ基を有するアルコキシシラン類としては、

γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等が、(メタ)アクリル基を有するアルコキシシラン類としては、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。

また、接着性を更に向上させるために、架橋性シリル基縮合触媒を上記接着性付与剤とともに併用することができる。架橋性シリル基縮合触媒としては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫ジメトキシド、オクチル酸錫等の有機錫化合物、アルミニウムアセチルアセトナート等の有機アルミニウム化合物、テトライソプロポキシチタン、テトラブロキシチタン等の有機チタン化合物などが挙げられる。

シランカップリング剤以外の具体例としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硫黄、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等が挙げられる。

上記接着性付与剤は、ビニル系重合体(I)100重量部に対して、0.01~2.0重量部配合するのが好ましい。0.01重量部未満では接着性の改善効果が小さく、2.0重量部を越えると硬化物物性に悪影響を与える。好ましくは0.1~1.0重量部であり、更に好ましくは0.5~5重量部である。

上記接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用し

ても良い。

<<成形性について>>

本発明による硬化性組成物は、比較的高温でも貯蔵安定性に優れることから、組成物をより低い粘度で扱うことが可能となり、高温での液状射出成形等に好適である。

本発明において、硬化性組成物を流動させる際には、30°C以上80°C未満の温度で行なうのが好ましいが、40°C以上70°C未満の温度で流動させることがより好ましい。

また、本発明においては、硬化性組成物を30°C以上80°C未満の温度で流動させるとともに、さらに30°C以上で流動させながら硬化反応をおこなうことができる。すなわち本発明の硬化性組成物を、射出成形（RIM、LIM等）用樹脂として用いることも可能である。

<<成形方法について>>

本発明の硬化性組成物を成形体として用いる場合の成形方法としては、特に限定されず、一般に使用されている各種の成形方法を用いることができる。例えば、注型成形、圧縮成形、トランフファー成形、射出成形、押し出し成形、回転成形、中空成形、熱成形などが挙げられる。特に自動化、連續化が可能で、生産性に優れるという観点から射出成形によるものが好ましい。

<<成形体について>>

本発明の硬化性組成物を成形体として硬化させた場合には、前記成形体を実質的に破損させずに、脱型することができる。成形体が実質的に破損しないとは、成形体がその役割を果たす程度に良好な表面を有することである。

<<用途について>>

本発明の硬化性組成物は、限定はされないが、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、コーティング材、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガスケット、注型

材料、人工大理石、各種成形材料、および、網入りガラスや合わせガラス端面（切断部）の防錆・防水用封止材等の様々な用途に利用可能である。

更に、本発明の硬化性組成物から得られたゴム弾性を示す成形体は、ガスケット、パッキン類を中心に広く使用することができる。例えば自動車分野では
5 ボディ部品として、気密保持のためのシール材、ガラスの振動防止材、車体部位の防振材、特にウインドシールガスケット、ドアガラス用ガスケットに使用することができる。シャーシ部品として、防振、防音用のエンジンおよびサスペンションゴム、特にエンジンマウントラバーに使用することができる。エンジン部品としては、冷却用、燃料供給用、排気制御用などのホース類、エンジンオイル用シール材などに使用することができる。また、排ガス清浄装置部品、
10 ブレーキ部品にも使用できる。家電分野では、パッキン、Oリング、ベルトなどに使用できる。具体的には、照明器具用の飾り類、防水パッキン類、防振ゴム類、防虫パッキン類、クリーナ用の防振・吸音と空気シール材、電気温水器用の防滴カバー、防水パッキン、ヒータ部パッキン、電極部パッキン、安全弁
15 ダイアフラム、酒かん器用のホース類、防水パッキン、電磁弁、スチームオーブンレンジ及びジャー炊飯器用の防水パッキン、給水タンクパッキン、吸水バルブ、水受けパッキン、接続ホース、ベルト、保温ヒータ部パッキン、蒸気吹き出しロシールなど燃焼機器用のオイルパッキン、Oリング、ドレインパッキン、加圧チューブ、送風チューブ、送・吸気パッキン、防振ゴム、給油口パッキン、油量計パッキン、送油管、ダイアフラム弁、送気管など、音響機器用のスピーカーガスケット、スピーカーエッジ、ターンテーブルシート、ベルト、
20 プーリー等が挙げられる。建築分野では、構造用ガスケット（ジッパーガスケット）、空気膜構造屋根材、防水材、定形シーリング材、防振材、防音材、セッティングブロック、摺動材等に使用できる。スポーツ分野では、スポーツ床として全天候型舗装材、体育館床等、スポーツシューズとして靴底材、中底材等、球技用ボールとしてゴルフボール等に使用できる。防振ゴム分野では、自
25

動車用防振ゴム、鉄道車両用防振ゴム、航空機用防振ゴム、防舷材等に使用できる。海洋・土木分野では、構造用材料として、ゴム伸縮継手、支承、止水板、防水シート、ラバーダム、弾性舗装、防振パット、防護体等、工事副材料としてゴム型枠、ゴムパッカー、ゴムスカート、スポンジマット、モルタルホース、
5 モルタルストレーナ等、工事補助材料としてゴムシート類、エアホース等、安全対策商品としてゴムブイ、消波材等、環境保全商品としてオイルフェンス、シルトフェンス、防汚材、マリンホース、ドレッシングホース、オイルスキマー等に使用できる。その他、板ゴム、マット、フォーム板等にも使用できる。

10 [実施例]

以下に、本発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。

下記実施例および比較例中「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を表す。また、本実施例において「トリアミン」とは、ペンタメチルジエチレントリアミンをいう。
15

下記実施例中、「数平均分子量」および「分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（G P C）を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、G P Cカラムとしてポリスチレン架橋ゲルを充填したもの（s h o d e x G P C K-80
20 4；昭和電工製）、G P C溶媒としてクロロホルムを用いた。

金型離型性の評価は、金型からの硬化物の取れやすさを下記の4段階で評価した。

- ◎：金型から硬化物が抵抗なくとれる
- ：抵抗はあるが硬化物はとれる
- △：抵抗があり硬化物の一部が金型に残る
- ×：抵抗があり硬化物が金型からとれない

(製造例 1) (アクリロイル両末端ポリ (アクリル酸n-ブチル/アクリル酸エチル/2-メトキシエチルアクリレート) の合成)

臭化第一銅を触媒、ペンタメチルジエチレントリアミンを配位子、ジエチル-2,5-ジブロモアジペートを開始剤としてアクリル酸n-ブチル/アクリル酸エチル/2-メトキシエチルアクリレートをモル数で25/46/29の比率で重合し、数平均分子量16500、分子量分布1.13の末端臭素基ポリ (アクリル酸n-ブチル/アクリル酸エチル/2-メトキシエチルアクリレート) を得た。

この重合体400gをN, N-ジメチルアセトアミド(400mL)に溶解させ、アクリル酸カリウム10.7gを加え、窒素雰囲気下、70°Cで6時間加熱攪拌し、アクリロイル基末端ポリ (アクリル酸n-ブチル/アクリル酸エチル/2-メトキシエチルアクリレート) (以下、共重合体[P1]という) の混合物を得た。この混合液のN, N-ジメチルアセトアミドを減圧留去した後、残さにトルエンを加えて、不溶分をろ過により除去した。濾液のトルエンを減圧留去して、共重合体[P1]を精製した。精製後の重合体[P1]の数平均分子量は16900、分子量分布は1.14、平均末端アクリロイル基数は1.8であった。

(製造例 2)

攪拌機、ジャケット付きの250L反応機にCuBr(1.11kg)を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル(5.0kg)を加え、ジャケットに温水を通水し70°Cで15分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル(6.6kg)、アクリル酸エチル(9.5kg)、アクリル酸メトキシエチル(7.8kg)及び2,5-ジブロモアジピン酸ジエチル(3.09kg)とアセトニトリル(5.0kg)の混合物を加え、さらに70°Cで30分程度攪拌した。これにトリアミンを加え、反応を開始した。反応途中トリアミンを適宜添加し、内温70から80°C程度で重合を行った。重合工程で使用したト

リアミン総量は 4.5 g であった。反応開始から 4 時間後に 80°C で減圧下、加熱攪拌することにより未反応のモノマー、アセトニトリルを脱揮した。濃縮物にアセトニトリル (29.9 kg)、1,7-オクタジエン (28.4 kg)、トリアミン (44.6 g) を添加して 6 時間攪拌を続けた。混合物を 80°C で減圧下、加熱攪拌することによりアセトニトリル、未反応の 1,7-オクタジエンを脱揮させ、濃縮した。濃縮物にトルエン (120 kg) を加え、重合体を溶解させた。重合体混合物中の固体銅をバグフィルター (HAYWARD 製、公称濾布孔径 1 μ m) によりろ過した。ろ液にキヨーワード 500 SH (協和化学製: 共重合体 100 重量部に対して 2 重量部)、キヨーワード 700 SL (協和化学製: 共重合体 100 重量部に対して 2 重量部) を添加し、酸素窒素混合ガス雰囲気下 (酸素濃度 6%) で 120°C、2 時間加熱攪拌した。混合物中の不溶分をろ別した。ろ液を濃縮し、共重合体を得た。共重合体を 180°C で 12 時間加熱脱揮 (減圧度 10 torr 以下) することにより共重合体中から Br 基を脱離させた。

15. 共重合体にトルエン (共重合体 100 重量部に対して 100 重量部)、キヨーワード 500 SH (協和化学製: 共重合体 100 重量部に対して 2 重量部)、キヨーワード 700 SL (協和化学製: 重合体 100 重量部に対して 2 重量部)、ヒンダードフェノール系酸化防止剤 (Irganox 1010; チバスペシャリティケミカルズ 0.05 部) を添加し、酸素窒素混合ガス雰囲気下 (酸素濃度 6%) で 130°C、4 時間加熱攪拌した。混合物中の不溶分をろ別した。ろ液を濃縮し、アルケニル基末端共重合体 (アルケニル末端ポリ (アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸メトキシエチル) の共重合体 [P2] を得た。

20. 共重合体 [P2] の数平均分子量は 18000、分子量分布は 1.1 であった。共重合体 1 分子当たりに導入された平均のアルケニル基の数を ^1H NMR 分析により求めたところ、1.9 個であった。

(実施例 1)

製造例 1 で得られた共重合体 [P 1] 100 部に補強性シリカとしてアエロジル R 974 (一次粒子の平均径 12 nm: 日本アエロジル製) 20 部、重合開始剤としてパープチル I (t-ブチルパーオキシソプロピルモノカーボネート、日本油脂製) 0.5 部、金属石鹼としてステアリン酸マグネシウム (商品名 SM-1000、堺化学製) 1 部を配合し、更に 3 本ペイントロールを用いて充分混合した。このようにして得られた硬化性組成物を攪拌脱泡装置にて充分脱泡した後、ステンレス製の金型に流し込み、温度 180°C でプレス加硫を 10 分間行ない、直後に (硬化物が熱いうちに) 金型からの離型性を評価した。結果を表 1 に示した。またこうして得られる硬化物の圧縮永久歪 (150°C × 70 時間、所定率圧縮後の歪を測定、圧縮開放後に回復しなかった率を圧縮量 100 として表記) は 42% であり、ステアリン酸マグネシウムを添加しない場合の 36% と比べ、物性の低下はほとんど見られなかった。

(実施例 2)

金属石鹼としてステアリン酸カルシウム (商品名 SC-100、堺化学製) 1 部を使用する以外は実施例 1 と同様にして離型性を評価した。結果を表 1 に示した。またこうして得られる硬化物の圧縮永久歪 (150°C × 70 時間、所定率圧縮後の歪を測定、圧縮開放後に回復しなかった率を圧縮量 100 として表記) は 38% であり、ステアリン酸カルシウムを添加しない場合の 36% と比べ、物性の低下はほとんど見られなかった。

(実施例 3)

金属石鹼としてステアリン酸亜鉛 (商品名 SZ-100、堺化学製) 1 部を使用する以外は実施例 1 と同様にして離型性を評価した。結果を表 1 に示した。またこうして得られる硬化物の圧縮永久歪 (150°C × 70 時間、所定率圧縮後の歪を測定、圧縮開放後に回復しなかった率を圧縮量 100 として表記) は 41% であり、ステアリン酸亜鉛を添加しない場合の 36% と比べ、物性の低

下はほとんど見られなかった。

(実施例 4)

プレス加硫後、硬化物が室温に冷めてから、金型からの離型性を評価する以外は実施例 1 と同様にして離型性を評価した。結果を表 1 に示した。

5. (実施例 5)

金属石鹼としてステアリン酸ナトリウム 1 部を使用する以外は実施例 1 と同様にして離型性を評価した。結果を表 1 に示した。またこうして得られる硬化物の圧縮永久歪 (150°C × 70 時間、所定率圧縮後の歪を測定、圧縮開放後に回復しなかった率を圧縮量 100 として表記) は 38% であり、ステアリン酸ナトリウムを添加しない場合の 36% と比べ、物性の低下はほとんど見られなかった。

(実施例 6)

金属石鹼としてステアリン酸カリウム 1 部を使用する以外は実施例 1 と同様にして離型性を評価した。結果を表 1 に示した。またこうして得られる硬化物の圧縮永久歪 (150°C × 70 時間、所定率圧縮後の歪を測定、圧縮開放後に回復しなかった率を圧縮量 100 として表記) は 35% であり、ステアリン酸カリウムを添加しない場合の 36% と比べ、物性の低下は見られなかった。

(比較例 1)

金属石鹼を添加しない以外は実施例 1 と同様にして離型性を評価した。結果を表 1 に示した。

(比較例 2)

金属石鹼を添加せず、プレス加硫後、硬化物が室温に冷めてから、金型からの離型性を評価する以外は実施例 1 と同様にして離型性を評価した。結果を表 1 に示した。

表 1

	実施例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
金型離型性	◎	○	◎	◎	○	○	×	×

5 表 1 の比較例 1～2 より、金属石鹼の添加がなければ金型離型性が不十分であり、実施例 1～6 より、本発明における硬化性組成物は金型離型性に優れることが明らかである。

10

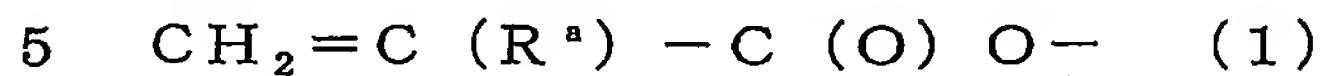
15

20

請求の範囲

1. 以下の 3 成分：

(A) 一般式 (1) に示される基を分子末端に少なくとも 1 個含有するビニル系重合体 (I) 、



(上記式中、 R^a は水素又は炭素数 1 ~ 20 の 1 値の有機基を表す。)

(B) 重合開始剤、及び、

(C) 金属石鹼、

を含有することを特徴とする硬化性組成物。

10 2. ビニル系重合体 (I) の分子量分布が 1.8 未満である請求の範囲第 1 項に記載の硬化性組成物。

3. ビニル系重合体 (I) の主鎖が、(メタ) アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群から選ばれる少なくとも 1 つの 15 モノマーを主として重合して製造されるものであることを特徴とする請求の範囲第 1 項又は第 2 項に記載の硬化性組成物。

4. ビニル系重合体 (I) が (メタ) アクリル系重合体であることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 3 項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

5. ビニル系重合体 (I) がアクリル系重合体であることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 4 項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

6. ビニル系重合体 (I) がアクリル酸エステル系重合体であることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 5 項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

7. ビニル系重合体 (I) の主鎖がリビングラジカル重合法により製造されるものであることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 6 項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

8. リビングラジカル重合が、原子移動ラジカル重合であることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の硬化性組成物。
9. 原子移動ラジカル重合が、周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする遷移金属錯体を触媒とすることを特徴とする請求の範囲第8項に記載の硬化性組成物。
10. 触媒とする金属錯体が、銅、ニッケル、ルテニウム及び鉄からなる群より選ばれる金属の錯体であることを特徴とする請求の範囲第9項に記載の硬化性組成物。
11. 触媒とする金属錯体が銅の錯体であることを特徴とする請求の範囲第10項に記載の硬化性組成物。
12. (A) 成分が、以下の工程：
 - (1) ビニル系モノマーを原子移動ラジカル重合法により重合することにより、一般式(2)で示す末端構造を有するビニル系重合体を製造し、
$$-C(R^1)(R^2)(X)(2)$$
 - (式中、 R^1 及び R^2 はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。)
 - (2) 前記重合体の末端ハロゲンを、一般式(1)に示される基に変換すること；により得られるビニル系重合体である請求の範囲第1項～第11項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

13. (A) 成分が、以下の工程：

末端にハロゲン基を有するビニル系重合体に、一般式 (3)



(式中、 R^a は水素又は炭素数 1 ~ 20 の 1 値の有機基を表す。 M^+ はアルカリ金属イオン又は 4 級アンモニウムイオンを表す。)

5. で示される化合物を反応させること；

により製造されるものである請求の範囲第 1 項～第 12 項のいずれか一項に記

載の硬化性組成物。

14. 末端にハロゲン基を有するビニル系重合体が、一般式 (2)



(式中、 R^1 及び R^2 は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を表す。 X は、塩素、臭素又はヨウ素を表す。)

で示される末端構造を有するものである請求の範囲第 13 項に記載の硬化性組成物。

15. 15. (A) 成分が、以下の工程：

末端に水酸基を有するビニル系重合体に、一般式 (4)



(式中、 R^a は水素又は炭素数 1 ~ 20 の 1 値の有機基を表す。 X^1 は、塩素、臭素又は水酸基を表す。)

20. で示される化合物を反応させること；

により製造されるものである請求の範囲第 1 項～第 12 項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

16. (A) 成分が、以下の工程：

(1) 末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、

(2) 残存イソシアネート基に、一般式 (5)



(式中、 R^a は水素又は炭素数1～20の1価の有機基を表す。 R' は炭素数2～20の2価の有機基を表す。)

で示される化合物を反応させること；

により製造されるものである請求の範囲第1項～第12項のいずれか一項に記

10 載の硬化性組成物。

17. ビニル系重合体(I)の主鎖が、連鎖移動剤を用いたビニル系モノマーの重合により製造されるものである請求の範囲第1項～第6項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

18. ビニル系重合体(I)の数平均分子量が、3000以上であることを

15 特徴とする請求の範囲第1項～第17項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

19. (B) 成分が光重合開始剤であることを特徴とする請求の範囲第1項～第18項のいずれか一項に記載の硬化性組成物

20. 光重合開始剤が光ラジカル開始剤であることを特徴とする請求の範囲第19項に記載の硬化性組成物。

21. 21. (B) 成分が熱重合開始剤であることを特徴とする請求の範囲第1項～第18項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

22. 热重合開始剤が、アゾ系開始剤、過酸化物、過硫酸物、及びレドックス開始剤からなる群より選択されるものであることを特徴とする請求の範囲第21項に記載の硬化性組成物。

25 23. (C) 成分がステアリン酸金属塩類である請求の範囲第1項～第22項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

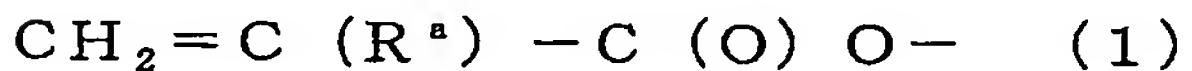
24. (C) 成分がステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸ナトリウムおよびステアリン酸カリウムからなる群から選択される 1 つ以上である請求の範囲第 23 項に記載の硬化性組成物。

5 25. (C) 成分がステアリン酸マグネシウムおよび／またはステアリン酸亜鉛である請求の範囲第 23 項に記載の硬化性組成物。

26. さらに (D) 補強性シリカを含有することを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 25 項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

10 27. (A) 成分 100 重量部に対して (C) 成分を 0.025～5 重量部含有することを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 26 項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

28. (A) 一般式 (1) に示される基を分子末端に少なくとも 1 個有するビニル系重合体



15 (上記式中、 R^a は水素又は炭素数 1～20 の 1 値の有機基を表す。) 及び (B) 重合開始剤を含有する硬化性組成物から得られる硬化物の金型離型性を改善する方法であって、

前記硬化性組成物に (C) 金属石鹼を配合することを特徴とする改善方法。

29. 請求の範囲第 1 項～第 27 項のいずれか一項に記載の硬化性組成物より得られた硬化物。

30. 硬化物が成形体であり、当該成形体を作成した後の脱型時に、前記成形体が実質的に破損しないことを特徴とする請求の範囲第 29 項に記載の硬化物。